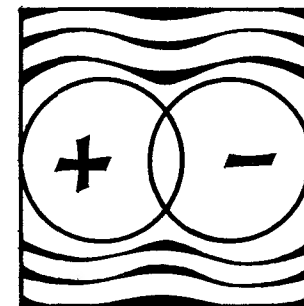


П.С.Мельников

СПРАВОЧНИК

ПО
ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯМ
В
МАШИНОСТРОЕНИИ



Москва
«Машиностроение»
1979



Рецензент О. Н. Спичарная

Мельников П. С.

М48 Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1979. — 296 с., ил.

В пер.: 1 р. 50 к.

В справочнике приведены данные по использованию и внедрению процессов электроосаждения защитных, декоративных и специальных покрытий, а также по подготовке конструкционных материалов под покрытие. Описаны способы сокращения расхода применяемых в гальванотехнике металлов и сплавов, технические характеристики оборудования и приборов, составы растворов для снятия дефектных покрытий. Даны расчеты эффективности при внедрении новой техники и современных методов контроля свойств покрытий.

Справочник предназначен для конструкторов и технологов гальванических цехов и лабораторий.

М $\frac{31105-132}{038(01)-79}$ 132-79 2704070000

ББК 34.663
6П4.52

ИБ № 1921

Петр Степанович Мельников

СПРАВОЧНИК ПО ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯМ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Редактор З. З. Акчурина, Технический редактор Н. Ф. Дёмкина, Корректоры: А. П. Озерова и А. А. Снастина, Переплет художника А. Н. Ковалева.

Сдано в набор 15.06.78. Подписано в печать 05.03.79. Т-01178. Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная № 1. Гарнитура Таймс. Печать высокая. Усл. печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 23,25. Тираж 25000 экз. Заказ 21. Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Машиностроение», 107885, Москва, ГСП-6, 1-й Басманный пер., 3

Ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Гатчинская, 26.

© Издательство «Машиностроение», 1979 г.

Гальванические покрытия нашли широкое применение в различных отраслях машино- и приборостроения. Покрытия на основе вольфрама и молибдена придают изделиям, изготовленным из стали или меди, повышенную термостойкость; покрытия серебром, золотом, палладием и сплавами на их основе обеспечивают электропроводность и коррозионную стойкость; покрытия никелем и кобальтом повышают коррозионную стойкость, магнитные характеристики и их стабильность в процессе эксплуатации узлов и агрегатов и т. д.

Если еще недавно в качестве покрытий применяли латунь, бронзу, олово, свинец, то в настоящее время с успехом используют более пятидесяти сплавов. В литературе описано нанесение таких гальванических сплавов, как медь — никель, медь — кадмий, медь — олово, олово — висмут, серебро — сурьма, серебро — медь, серебро — палладий, никель — железо, никель — хром — железо, золото — серебро, золото — палладий, золото — кобальт и др.

Гальванотехника получила широкое распространение в народном хозяйстве, однако до сих пор отсутствует единое справочное руководство по гальванопокрытиям в машиностроении, содер-

жащее наиболее прогрессивные и экономически выгодные составы электролитов и режимы электролиза для получения покрытий наиболее известными металлами и сплавами, а также технические характеристики оборудования и приборов, материалы по нейтрализации и регенерации сточных вод и отработанных электролитов, контролю свойств получаемых гальванопокрытий и т. д.

Автор ставил перед собой задачу создания на базе научно-технических достижений единого технического документа, одновременно полезного как для инженера-гальваника, так и для конструктора различных аппаратов и изделий, экономистов гальванических цехов и работников центрально-заводских лабораторий.

При написании справочника автор использовал новейшие достижения отечественной и зарубежной гальванотехники, внедренные на предприятиях народного хозяйства или освещенные в литературе за последние 10 лет, а также многолетний опыт работы.

Автор просит все замечания и предложения направлять по адресу издательства «Машиностроение»: 107885 Москва ГСП-6, 1-й Басманный пер., д. 3.

676571-2 № 85

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ

Коррозия обычно начинается с адсорбции микрочастиц агрессивной среды на поверхность металла. Степень адсорбции зависит от удельной поверхности контактирующих фаз и размеров микрочастиц ($\leq 10^{-4}$ см). Микрочастицы агрессивной среды взаимодействуют с поверхностью металла за счет химической адсорбции или некоторых физических факторов.

Химическая адсорбция характеризуется диссоциацией адсорбированных молекул при взаимодействии с твердым телом. Водород, кислород или азот адсорбируются на поверхности металлов в виде атомов. Адсорбция газа или пара является началом коррозии.

Физические факторы (температура среды, давление, влажность и т. д.) обеспечивают протекание химической адсорбции. Так, при низких температурах последняя не может протекать в силу того, что потенциальный барьер, необходимый для ослабления валентных связей в молекулах, гораздо выше средней энергии теплового движения. Кроме того, между адсорбированным слоем газа (пара) и окружающей атмосферой (газовой средой) должен существовать постоянный обмен.

При постоянной температуре степень адсорбции газа на поверхности металла есть функция давления газа. Динамическое равновесие устанавливается при равенстве скоростей адсорбции и десорбции. Но в действительности при усилении коррозии процесс адсорбции зависит от скорости химической реакции, поэтому защита металлов от кор-

розии должна основываться на ускорении десорбции (отрыв адсорбированных частиц от поверхности металла).

В результате коррозии изменяется поверхность металла и уменьшается энергия его решетки при взаимодействии с адсорбированным веществом. Атомы металла, расположенные в плоскости дефектной решетки, находятся почти в свободном состоянии. Сохраняя избыток электронов, они легче образуют внешние связи и в дефектах решетки активизируют химические реакции.

Коррозию можно рассматривать как химическое или электрохимическое взаимодействие металла с коррозионной средой. На поверхности металла с помощью электростатических сил удерживаются ионы со знаком, противоположным знаку заряда данного металла, в результате чего образуются участки, на которых сосредотачивается коррозионный процесс.

Следовательно, для защиты металла от коррозии необходимо увеличивать десорбцию ионов посредством снижения образующейся разности потенциалов. На поверхности металла при адсорбции его ионов возникает так называемая ионная атмосфера, область которой оказывает влияние на адсорбцию. Чем больше ионная атмосфера, тем меньшая вероятность адсорбции ионов, особенно в дефектных промежутках решетки металла. В таком случае для защиты металла от коррозии необходимо, чтобы область ионной атмосферы адсорбированных ионов была больше. Другим путем борьбы с коррозией является уменьшение мак-

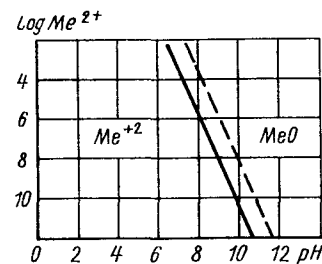
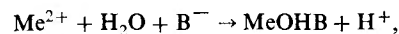


Рис. 1. Зависимость степени коррозии металла от pH среды

симула потенциала поверхности металла, возникающего при адсорбции, поскольку пониженные потенциалы соответствуют большим размерам ионной атмосферы.

Согласно электрохимической теории коррозии при наличии на поверхности металла покровного слоя катодная и анодная составляющие коррозионного процесса пространственно разделены, что обуславливает (при наличии влаги) разность значений pH на отдельных участках корродирующего образца. В результате катодной реакции образования иона гидроксила pH возрастает, а реакция анодного растворения металла приводит к снижению pH.

Таковыми реакциями являются гидротация ионов металла и образование твердых продуктов коррозии при участии воды:



где V — любой анион.

Исследование коррозионных реакций с образованием твердых продуктов коррозии и успешное прогнозирование коррозии возможно при наличии полной характеристики твердых фаз, образующихся в системе $\text{Me}^{2+} | \text{H}_2\text{O} | \text{V}$.

Металл, покрывающийся на воздухе окислом, корродирует в кислородосодержащей воде или растворе соли MeV с образованием термодинамически устойчивого продукта коррозии в виде окисла MeO. Дополнительно может образоваться метастабильная

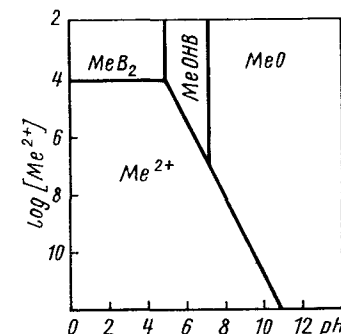


Рис. 2. Зависимость состояния металла от pH среды

гидроокись $\text{Me}(\text{OH})_2$ (рис. 1). В системе $\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$ в кроме окиси устойчивыми соединениями являются MeB_2 и MeOHV (рис. 2). Если металл, покрытый окислом, поместить в воду или раствор инертной соли, анион которой не взаимодействует с ионами металла, то пространство вблизи металла насыщается окислом. Ионы металла, взаимодействуя с ионами гидроксила на катоде, могут образовывать окисел, который располагается на существующем покровном слое и способствует прекращению коррозионного процесса (рис. 3, а).

В случае возникновения метастабильной гидроокиси скорость коррозии зависит от формы образования этого соединения. Слой гидроокиси менее компактен, и коррозия металлов в этом случае выше, чем при образовании слоя окисла. Если гидроокись неполностью закрывает поверхность металла, то он подвергается локальному язвенному разъеданию (рис. 3, б).

В системе только с одним устойчивым продуктом коррозии, когда локальная анодная плотность тока превышает критическое значение, окисный слой на анодных участках снова исчезает (рис. 3, в). Это значение определяется падением значения pH вследствие гидролиза ионов металла. Система только с одним устойчивым продуктом коррозии чувствительна к внешним

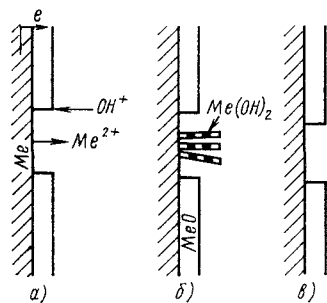


Рис. 3. Схема окислительно-восстановительной реакции на поверхности металла: а — переход металла в ионное состояние; б — образование оксида металла; в — образование гидроксида металла

механическим воздействиям, так как площадь катодных участков образца во время коррозионного процесса практически не уменьшается и всегда способна обеспечить ток, необходимый для растворения металла. Поэтому механическое воздействие на поверхность металла приводит к увеличению коррозии.

Большинство металлов и сплавов подвержено электрохимической коррозии, протекающей при различных электродных потенциалах, в результате которой происходит ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ

Химический состав и структура металла влияют на коррозионную стойкость в конкретных средах. Большое значение имеет стойкость защитных пленок в зависимости от характеристики среды. Так, в газовых средах стойкость этих пленок определяется диффузией ионов в кристаллической решетке окислов, а примеси в металлах и сплавах могут не только ухудшать их коррозионную стойкость (азот в коррозионностойких сталях в условиях коррозионного растрескивания), но и значительно повышать их устойчи-

вость (лактаниды в жаростойких сталях, бериллий в сплавах меди и др.).

К наиболее часто встречающимся видам коррозии следует отнести газовую, атмосферную, биокоррозию, контактную, коррозию при трении, точечную, сквозную, межкристаллитную, коррозионную язву и др.

Газовая коррозия. В случае окисления металлов и сплавов при высоких температурах в металлической фазе протекает диффузия растворившихся в металле компонентов, точечных дефектов в форме вакансий и легирующих компонентов. Эти процессы могут проявляться как каждый в отдельности, так и в различных сочетаниях.

В основе внутреннего окисления лежит формирование продукта реакции внутри металлической фазы (твердые растворы и др.), отличающегося по физико-химическим свойствам от исходного металла. Внутреннее окисление происходит при условии растворимости окислителя в металле, причем подвижность растворенного окислителя в металле должна быть больше, чем подвижность электроотрицательного компонента сплава. При этом скорость диффузии окислителя растёт параболически.

Зона внутреннего окисления возникает в сплавах, имеющих легирующую добавку. Так, в сплаве железо — никель окалина состоит из окислов железа, и поверхность сплава более инертна к коррозии, поэтому в металлической фазе возникают два противоположно направленных потока частиц разных металлов (Ni и Fe) и одновременно происходит диффузия кислорода в глубь сплава. Если сплав окисляется полностью внутри, т. е. без поверхностной окалины, то образуются две зоны: внутренняя, состоящая из основного металла без включения легирующего элемента, и внешняя, состоящая из основного металла и включений легирующего элемента и окислителя.

Внутреннее окисление при отсутствии внешней пленки обычно происхо-

дит в сплавах на основе золота, серебра, никеля и др. При этом глубина зоны окисления увеличивается пропорционально квадратному корню из времени и зависит от молярной доли легирующего компонента в сплаве. Такое окисление наблюдается при 850°C.

Переход от внутреннего окисления сплавов к внешнему для сплавов, в которых основной компонент не окисляется, происходит при повышенной концентрации менее благородного растворенного компонента до концентрации, достаточной для образования критического объема оксида в коррозионном очаге. Выпадающие при этом частицы окислов препятствуют дальнейшему проникновению кислорода внутрь металла, блокируя пути диффузии.

Внутреннее окисление при образовании внешней пленки происходит в сплавах типа Cu — Be, Cu — Al, Cu — Zn, Ni — Cr и др. При 800—1000°C внешняя пленка растёт за счет диффузии к поверхности ионов более благородного металла. Например, образование слоя BeO в сплаве Cu — Be препятствует диффузии катионов меди к внешней части пленки, но благодаря наличию пор окисление меди может происходить путем переноса кислорода в газовой фазе через поры.

В сплавах Ni — Cr частицы внутреннего оксида Cr₂O₃ выходят во внешнюю пленку. Дальнейшее взаимодействие оксида с поверхностной пленкой, состоящей из NiO, происходит за счет растворения ионов Cr³⁺ в решетке NiO и выпадения NiCr₂O₄ или путем реакции в твердой фазе с образованием того же соединения. Внутренние окислы обычно выпадают в форме сферических частиц или длинных параллельных пластинок, ориентированных перпендикулярно к внешней поверхности и распределенных в ней равномерно.

Для изучения механизма высокотемпературного окисления применяют изотопы, в частности для цветных метал-

лов ³⁵S. Исследуемый металл сначала окисляют в среде без радиоактивных изотопов. Через определенное время в окислительную среду вводят изотоп и окисляют до образования окалины определенной толщины. Если окислительный процесс происходит благодаря диффузии металла, направленной наружу, то радиоактивный изотоп обнаруживается только в тонких наружных слоях. Когда окисление направлено от металла (например, от меди под тонким слоем золота), изотоп обнаруживается в наружном и внутренних слоях окалины.

Основными способами защиты сплавов от газовой коррозии являются рациональный подбор состава сплава, создание защитных поверхностных слоев, предварительная обработка сплавов в окисляющих средах в условиях пониженных температур.

Атмосферная коррозия. Атмосферу разделяют на континентальную и морскую. Морская атмосфера может быть просто морской и тропической, а континентальная — сельской, промышленной и городской. В табл. 1 приведены данные об атмосферной коррозии металлов.

В табл. 2 дана характеристика атмосферы.

Агрессивность атмосферы определяется влажностью, наличием пыли, окислителей и электролитов. При попадании влаги на детали и оборудование образуются пары дифференциальной аэрации. Так, например, на открытом воздухе стальные образцы корродируют на глубину 25 мкм за 1 мес., а в помещении — за 9 мес. При поддержании влажности на уровне 40—50% средняя глубина коррозии за это время снижается до 1,5 мкм.

Наиболее опасными окислителями и электролитами в воздухе являются кислород и озон, окислы азота и азотная кислота, органические перекиси, двуокись серы и сернистая кислота, серная кислота, сероводород, соляная кислота, углекислый газ, кислые про-

1. Зависимость степени коррозии (мкм/год) металлов от атмосферы

Атмосфера	Fe	Zn	Pb	Cu	Ni	Mg
Сельская	4—6	1—3,5	1,4	2,0	1,0	—
Городская	30—70	2,8—6	2,0	3,0	2,5	13—20
Промышленная	40—160	3,8—19	3,5	4,0	6,0	29—30
Морская	60—170	2,5—15	1,8	3,8	3,0	—
Тропическая	0,8—70	0,5—1,5	—	—	—	—

Примечание. Степень коррозии в тропической атмосфере зависит от температуры и влажности.

дукты перегонки нефти, сульфат алюминия, хлорид натрия и щелочи.

Степень коррозии, например меди в атмосфере, содержащей влагу и сернистый газ, зависит от концентрации газа, так как он является стимулятором, а влага — ускорителем коррозии (рис. 4).

2. Характеристика атмосферы

Параметр	Атмосфера		
	промышленная	морская	сельская *1
Суточная температура, °C:			
средняя	9,7	9,4	5,8
максимальная	14,6	12,6	7,5
минимальная	7,5	7,3	1,7
Относительная влажность, %	79	84	77
Количество осадков, мм/год	670	970	920
pH	4—6	5—7	5—7
Среднее количество пылевых загрязнений, г/м³	64	—	—
Количество SO ₂ , мг/м³	0,100	—	—
Среднее количество выпадающих частиц хлоридов, мг/дм²		2	—

*1 На высоте 100 м.

Коррозия меди начинается при содержании в атмосфере SO₂ ≥ 1%. Ее двуокись, окисляясь до трехоксида и адсорбируя влагу, образует серную кислоту, непосредственно воздействуя на металл.

Потускнение никеля в промышленной атмосфере также является следствием одновременного воздействия двуокиси серы и паров воды. Критическая относительная влажность для никеля составляет ~70%. При более высокой влажности на поверхности металла образуется пленка, состоящая на первой стадии из смеси сульфата никеля и серной кислоты. Никель сильнее корродирует в закрытом от дождя месте, чем в открытом.

Защиту от атмосферной коррозии следует вести с учетом природы защищаемого металла (сплава), а также гальванических пар. В большинстве случаев для защиты от такого вида коррозии применяют гальванопокры-

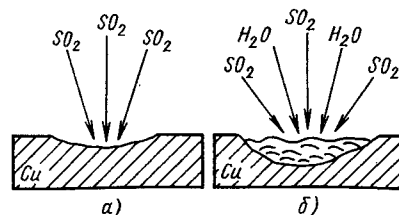


Рис. 4. Схема воздействия SO₂ без влаги (а) и в присутствии влаги (б)

тия металлами, анодно-окисные и фосфатные покрытия, а также различные лакокрасочные покрытия и покрытия полимерными материалами.

Биокоррозия может быть вызвана действием сульфатовосстанавливающих бактерий. Эти бактерии значительно усиливают коррозию металлов при добыче нефти и в морской воде. Предполагается, что бактерии замещают и поглощают водород, образуя очаги, на анодных участках которых происходит усиленная коррозия металла.

Микроорганизмы в реактивном топливе стали причиной серьезных коррозионных поражений алюминиевых топливных баков. В большинстве случаев они имеют нитевидную форму на стали, алюминии, цинке, магнии и хромированном никеле; на нержавеющей стали, меди, никеле, свинце и более благородных металлах не встречаются.

Как показывают исследования, на стали круглых зародыши нитевидной коррозии заполнены синими или зелеными солями двухвалентного железа, а сам коррозионный очаг — красной ржавчиной, представляющей гидрат окиси трехвалентного железа. На магнии продукты коррозии имеют черный цвет (очаг заполнен белой гидроокисью).

При такой коррозии с цинковых пассивированных поверхностей хроматы постепенно исчезают, и на металле формируются коррозионные очаги, содержащие карбонаты и гидроокись цинка. Затем при действии атмосферы они превращаются в окись цинка (белая ржавчина), в результате чего разрушается цинковое покрытие и начинается коррозия стальной подложки. Для предотвращения нитевидной коррозии алюминий, цинк и другие металлы рекомендуется покрывать акрилатными красками.

К биокоррозии следует отнести коррозию от захвата руками. При этом устойчивость металла зависит от

микрогеометрии поверхности, а чувствительность — от состава пота и свойств металла основы. Время от прикосновения к покрытому изделию до начала изменений его поверхности зависит от свойств подложки и пористости покрытий.

Началом такой коррозии является момент появления матовых пятен, иногда не имеющих ничего общего с отпечатками пальцев. Через несколько недель поверхность, захваченная потными руками, покрывается точечной коррозией.

К биокоррозии следует отнести и коррозию, возникающую при контакте металла (сплава) с органическими материалами.

На железо, цинк, медь, кадмий, алюминий влияют фенопласты и аминопласты, резина и тефлон, полиамид и полистирол, лакокрасочные и эпоксидные покрытия, дуб и бук. Прочая древесина на эти металлы практически не влияет. Так, прессованная фенолформальдегидная масса с древесной мукой или пропитанная вяжущим веществом вызывает коррозию цинка ~3,7 мкм/(м·с), меди 0,3 мкм/(м·с) (относительная влажность воздуха 100%, температура 35°C). Агрессивным началом в фенопластах является формальдегид, окисляющийся в муравьиную кислоту, а также примеси гексаметилентетраамина, выделяющие аммиак, особенно агрессивный к металлам. Древесная мука как наполнитель этих пресс-материалов вызывает в процессе гидролиза образование уксусной и муравьиной кислот.

Коррозионное воздействие фенопластов на металлы особенно сильно в тех местах, где зазор между пластмассой и металлом не превышает 5—10 мм. При этом сталь корродирует на 0,5—1, цинк — на 0,5—20, медь и латунь — на 0,1—1,5, алюминий — на 0,05—0,2 мкм/мес. Эпоксидные материалы (для этих металлов) вызывают коррозию 0,1—10 мкм/мес, а резина и каучук — 0,05—1 мкм/мес.

3. Степень коррозии металлов в герметичном объеме (а) и при непосредственном контакте (б)

Материал	Fe		Zn		Cu		Al		Cd	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Фенольная смола	2	3	3	3	3	3	1	2	2	2
Аминопласты	1	2	2	3	2	2	1	2	1	2
Поликарбонаты	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
Эпоксидные смолы	1	1	2	2	1	1	0	0	1	1
Полиэтилен	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Полиметил-метакрилат	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Полистирол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ацетилцеллюлоза	1	1-2	1-2	1-2	0	0	0	0	1	1
Резины	0	1	0	1	1	1	0	0	1	2
Масляная краска	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
Дуб или бук	3	3	3	3	2	2	1	1	2	2
Ель	0-1	0-1	1-2	1-2	1	1	0	0	1	1
Орех или вяз	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Принятые обозначения: 0 — не действует; 1 — слабо корродирует; 2 — корродирует; 3 — сильно корродирует.

В табл. 3 приведены данные о коррозии металлов.

Основным методом защиты металлов (сплавов) от такого вида коррозии является способ наиболее эффективных гальванопокрытий (например, серебро и золото для меди и ее сплавов), а также удаление из пластмассовых изделий остатков газов связующих и наполнителей путем их термостатирования при повышенных температурах.

Контактная коррозия возникает при соприкосновении двух металлов с различными потенциалами при наличии электролита. Она появляется также, когда электролит содержит ионы более благородного металла, которые разряжаются на поверхности менее благородного, образуя катодные зоны (ионы меди на железе, цинке или алюминии).

Интенсивность коррозии уменьшается с увеличением расстояния от

места соприкосновения металлов, на нее главным образом влияет электропроводность раствора. Так, например, по коррозионной стойкости в морской воде некоторые металлы и сплавы располагаются так: магний и его сплавы, цинк, алюминий, железо, хромоникелевые стали, оловянно-свинцовые припои, свинец, олово, латунь, медь, бронза, монель-металл, никель, серебро, золото, платина.

Контактную коррозию можно предотвратить применением изоляции между двумя металлами, лакокрасочных покрытий или металлических покрытий, а также промежуточных деталей из свинца (например, между кадмием и серебром, титаном и магнием).

При эксплуатации изделий в тех или иных климатических условиях допустимы следующие сочетания металлов или сплавов.

Алюминий и его сплавы (оксидированные) в средних или жестких условиях эксплуатации могут сочетаться с алюминием и его сплавами, магнием и его сплавами, предварительно оксидированными, кадмием пассивированным, сталью оцинкованной, сталью фосфатированной и окрашенной (при эксплуатации в тропиках сочетаются только с алюминием и его сплавами, пассивированным кадмием).

Магний и его сплавы в средних и жестких условиях эксплуатации сочетаются с магнием и его сплавами, покрытыми лаками или грунтами, анодированными алюминием и его сплавами, хромовыми покрытиями с толщиной 60 мкм, сталью фосфатированной и окрашенной, пассивированными цинковыми, а также кадмиевыми и оловянными покрытиями (при эксплуатации в тропиках сочетаются с теми же металлами и покрытиями, кроме хромового, цинкового, кадмиевого и оловянного).

Медь и ее сплавы в средних и жестких условиях эксплуатации сочетаются с медью и ее сплавами, хромом, никелем, серебром, золотом, оловом, оловянно-свинцовым припоем, анодированными алюминием и его сплавами, сталью фосфатированной и окрашенной (для эксплуатации в тропиках — с медью и ее сплавами, никелем и серебром, а в морских условиях — с медью и ее сплавами и сталью фосфатированной и окрашенной).

Серебро, золото, родий, палладий в средних и жестких условиях сочетаются между собой, а также с хромом, никелем, оловом, оловянно-свинцовым припоем, алюминием и его сплавами (заанодированными), а при эксплуатации в тропиках сочетаются между собой, с никелем и коррозионно-стойкой сталью.

Цинк и его сплавы в средних и жестких условиях эксплуатации сочетаются с хромом, никелем (цинк с пассивацией), анодированным алюминием и его сплавами, пассивированным цин-

ком и кадмием, сталью хромистой и хромоникелевой, сталью фосфатированной и окрашенной, магниевом-алюминиевыми сплавами, оловом и оловянно-свинцовым припоем (для эксплуатации в тропиках — с пассивированными цинком и кадмием, а в морских условиях — с кадмиевыми и цинковыми фосфатированными или окрашенными покрытиями).

Олово и его сплавы в средних и жестких условиях эксплуатации сочетаются с хромом, никелем, медью и ее сплавами, серебром, золотом, оловом, оловянно-свинцовым припоем, кадмием, сталью хромовой и хромоникелевой, сталью фосфатированной и окрашенной, алюминием и его сплавами, анодированными и окрашенными (для эксплуатации в морских условиях — со сталью и цинком, фосфатированными и окрашенными, а в тропиках — с оловом, кадмием и цинком пассивированными, алюминием и его сплавами анодированными и окрашенными).

Никель и хром в средних и жестких условиях эксплуатации сочетаются с хромом, никелем, серебром, золотом, медью и ее сплавами, кадмием и цинком, пассивированными оловом и оловянно-свинцовым припоем, сталью фосфатированной и окрашенной, алюминием и его сплавами, анодированными и окрашенными (для эксплуатации в морских условиях — с хромом, никелем, цинком фосфатированным и окрашенным, сталью коррозионно-стойкой или фосфатированной и окрашенной, а в тропиках — с хромом, никелем, сталью коррозионно-стойкой, серебром, золотом, платиной, палладием, родием).

Кадмий в средних и жестких условиях сочетается с хромом, никелем, кадмием, цинком, пассивированным оловом, оловянно-свинцовым припоем, сталью хромистой и хромоникелевой, сталью фосфатированной и окрашенной, алюминием и его сплавами, анодированными и окрашенными (для эксплуатации в морских условиях — с кадмием,

цинком фосфатированным и окрашенным, а в тропиках — с кадмием, пассивированным алюминием и его сплавами, анодированными и окрашенными).

Покрытия не рекомендуются (при эксплуатации в морских и тропических условиях не допускается) наносить на детали, собранные в узлы и имеющие резьбовые, сварные нахлестки, заклепочные и другие соединения, так как электролит, попадая в такие соединения, адсорбирует влагу и вызывает коррозию. Сварку и клепку деталей следует выполнять после нанесения покрытия с последующей сплошной или местной окраской. Антикоррозионные или защитно-декоративные гальванические покрытия не допускаются наносить на детали из черных и цветных металлов, изготовленных методом литья в песчаные формы или в кокиль, их рекомендуется окрашивать.

Коррозия при трении. Разрушение металла или сплава происходит при одновременном воздействии коррозионной среды и трения.

Процесс истирания может протекать в три стадии: образование мелких раздробленных частиц металла между трущимися поверхностями; окисление этих частиц, причем образующиеся окислы металла служат в дальнейшем абразивным материалом; разрушение соприкасающихся поверхностей металла за счет истирания этим абразивным материалом.

Скорость окисления мелких раздробленных частиц металла повышается за счет тепловой энергии, выделяющейся при трении. Если вначале износ происходит в отдельных точках соприкосновения поверхностей, то в дальнейшем — по всей поверхности контакта.

Существенное воздействие на коррозию при трении оказывает пластическая деформация. Так как область контакта двух поверхностей мала, в местах их соприкосновения локализуются высокие механические напряжения и происходит пластическая дефор-

мация металла. Вследствие этого возникает большое число мест с повышенной способностью к окислению из-за «рыхлости» решетки.

Рассматривая коррозию при трении, необходимо учитывать электроэрозионный износ, вызываемый действием термогальванического элемента при наличии температурных градиентов.

При трении металлических поверхностей образуется продукт, имеющий характерный цвет окислов (у серебра — черный, золота — темнокоричневый). Следовательно, при трении в поверхностном слое могут быть такие температуры (близкие к точке их плавления), при которых обеспечивается переход металла в окислы.

Гидраты окислов обладают несколько меньшей твердостью, чем окислы металлов, и вследствие этого меньшим абразивным воздействием. Этим и объясняется уменьшение износа трущихся металлических поверхностей с повышением влажности воздуха.

Основными путями борьбы с коррозией при трении является применение различных смазок, изготовление деталей из металлов разной твердости. При этом легкозаменяемые узлы следует делать из более мягких металлов, чем труднозаменяемые. Хорошие результаты дают азотирование, борирование сталей или замена чистых металлов их сплавами (например, замена золота сплавом золото — серебро — медь при покрытии контактных пар и др.).

Точечной коррозии подвержены в основном металлы (Fe, Zn, Al, Mg, Ti), имеющие на поверхности тонкий окисный слой. На такой поверхности коррозия появляется вследствие растворения металла в дефектных местах (пора, раковина, царапина, риска и др.). Но для развития точечной коррозии не всегда необходимо наличие микропор дефект — пассивный участок. Так, для появления коррозии на железе на поверхности металла должна быть пассивная пленка, а в электролите ионы

хлора. При этом возникают полусферические точечные поражения, и анодный ток увеличивается. Вместе с этим в местах точечных поражений железо переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , а на пассивных участках, — через образование ионов Fe^{3+} .

Коррозия алюминия появляется вследствие растворения металла и образования ионов Al^{3+} в кислом растворе. Если концентрация ионов хлора в растворе достаточно велика, то они движутся вглубь точечного поражения, и в нем образуется пересыщенный раствор AlCl_3 , а на внутренней поверхности такого поражения выпадает твердый осадок $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Коррозия свинца происходит в растворах K_2CrO_4 с уксуснокислым натрием.

Коррозионная язва является местным коррозионным разрушением, имеющим вид отдельной раковины, и возникает в том случае, когда на поверхности металлов имеется защитная покрывная пленка с местными дефектами и повреждениями, необходимыми для осуществления химических превращений в окислительно-восстановительных системах.

Скорость образования коррозионных язв зависит от концентрации ионов хлора (других ионов) в электролите. С повышением концентрации от $8 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ число язв на 1 см² площади становится равным соответственно $2 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-2}$. Скорость образования язв снижается с повышением электродного потенциала.

Металл в коррозионных язвах находится в активном состоянии. При этом разница потенциалов дна язвы и пассивной поверхности металла может достигать 1000 мВ. Так, потенциал пассивирования на сплавах типа Fe — Cr определяется уравнением

$$E = 0,58 - \frac{0,058}{n} \text{pH},$$

где n — постоянная, зависящая от состава сплава (для чистого железа $n = 1$, для чистого хрома $n = 0,5$).

На химически стойких сталях число коррозионных язв возрастает при сдвиге электродного потенциала в сторону положительных значений. При этом в язвах на стальной поверхности ионов хлора содержится больше, чем в электролите. К этому виду следует отнести и коррозию туннельного типа. Так, например, в растворах хлоридов некоторые сплавы золота образуют туннели диаметром 150 Å. Это приводит к тому, что на поверхности покрытий образуются участки в виде губки, пронизанной ветвящимися туннелями с находящимися в них частицами золота размером до 60 Å.

Коррозии такого вида подвержены золотые покрытия, легированные индием, железом, никелем и медью. Для ее устранения на детали из меди и ее сплавов перед золочением необходимо нанести подслои из серебра или сплава олово — никель толщиной 9—12 мкм.

СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Основные данные о свойствах металлов сведены в табл. 4–6. В зависимости от среды все металлы склонны к коррозии (разрушение металла в силу неконтролируемых химических и электрохимических воздействий), однако наиболее неустойчивыми к коррозии являются железо и его сплавы с углеродом.

Изделия из бериллия и его сплавов защищают от коррозии электролитическим и термодиффузионным способом.

В сухой атмосфере бериллий сохраняет блестящую поверхность, а при соприкосновении с водой покрывается тонкой пленкой окисла, предохраняющей его от коррозии. Разбавленные кислоты и щелочи действуют на бериллий энергично даже при комнатной температуре. В органических кислотах в первый момент он корродирует быстро, а затем практически становится к ним инертен. Хромовая кислота пассивирует его. Значительно «корродирует» бериллий в растворах с $pH \leq 4$, содержащих ионы сульфатов, ортофосфатов и фторидов.

Бериллий больше всего подвержен точечной коррозии. При этом внутренняя поверхность точечного поражения покрывается черным аморфным бериллием. Скорость коррозии в морской воде равна ~ 50 мкм/год.

В отличие от алюминия магний и его сплавы стойки в щелочных и мыльных растворах (при температуре $60^\circ C$). Однако в разбавленных кислотах магний растворим с бурным выделением водорода. В пресной и морской воде,

а также в атмосфере водяных паров он недостаточно стоек. Активное коррозионное разрушение магния вызывают органические и минеральные кислоты и их соли (за исключением фтористых). Магний обладает высокой коррозионной стойкостью в растворах фторидов, бихроматов, в маслах и бензине. Из примесей наиболее вредное влияние на коррозионную стойкость магния оказывают никель, железо, медь и кремний. Защита магния от коррозии обычно сводится к оксидированию, нанесению лакокрасочных или гальванических покрытий.

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в средах с $pH = 4,8 \div 9,0$. На воздухе на нем мгновенно появляется сплошная окисная пленка ($0,01 - 0,02$ мкм).

На сплавах окисные пленки несплошные, так как содержат частицы посторонних металлов, способных ускорять коррозионные процессы.

Алюминий подвержен следующим видам коррозии: равномерной, сквозной, межкристаллитной (особенно в сплавах $Al - Cu$), коррозионной усталости (при нагрузке в коррозионной среде), послышной (в сплавах с медью и магнием) и контактной (в контакте с более благородными металлами при наличии агрессивной среды).

Легирующие присадки меди, кремния, марганца, никеля, кобальта и железа снижают его коррозионную стойкость, хотя и значительно улучшают механические свойства. Водород увеличивает пористость алюминия, а присадки магния, наоборот, улучшают его

4. Химические свойства металлов

Металл	Символ	Порядковый номер	Валентность	Атомная масса	Атомный радиус, 10^{-10} м	Ионный радиус, 10^{-10} м	Плотность, г/см ³	Температура, $^\circ C$	
								плавления	кипения
Бериллий	Be	4	II	9,01	1,05	0,34	1,86	1285	2970
Магний	Mg	12	II	24,31	1,62	0,78	1,74	650	1100
Алюминий	Al	13	I–III	26,98	1,43	0,57	2,70	660	2270
Титан	Ti	22	II–IV	47,90	1,46	0,64	4,49	1670	3260
Ванадий	V	23	II–V	50,94	1,31	0,61	5,98	1715	3500
Хром	Cr	24	II–VI	51,996	1,249	0,65	7,20	1830	2300
Марганец	Mn	25	I–VI	54,940	1,295	0,69	7,21	1247	2030
Железо	Fe	26	I–VI	55,847	1,241	0,83	7,86	1536	3200
Кобальт	Co	27	I–IV	58,930	1,252	0,74	8,83	1495	3100
Никель	Ni	28	I–IV	58,710	1,246	0,78	8,90	1452	2840
Медь	Cu	29	I–II	63,540	1,280	1,00	8,94	1083	2595
Цинк	Zn	30	II	65,370	1,394	0,83	7,13	419	906
Германий	Ge	32	II и IV	72,59	—	0,74	5,323	958	2362
Молибден	Mo	42	II–VI	95,94	1,363	0,68	10,2	2630	4800
Рутений	Ru	44	II–VI	101,07	1,339	0,65	12,3	2400	4200
Родий	Rh	45	I–IV, VI	102,95	1,345	0,68	12,42	1966	3900
Палладий	Pd	46	II–III	106,4	1,375	0,72	12,03	1557	3170
Серебро	Ag	47	I–III	107,870	1,445	1,13	10,5	960,5	2040
Кадмий	Cd	48	II	112,40	1,568	1,03	3,64	320,9	767
Индий	In	49	I–III	114,82	—	0,92	7,31	156,4	2300
Олово	Sn	50	II и IV	118,69	—	0,74	7,28	231,8	2362
Сурьма	Sb	51	III–V	121,75	—	0,90	6,69	630,5	1640
Вольфрам	W	74	II–VI	183,85	1,370	0,65	19,30	3400	5900
Рений	Re	75	I–VII	186,20	1,375	0,56	21,03	3180	5500
Иридий	Ir	77	I–IV, VI	192,20	1,357	0,66	22,65	2454	4500
Платина	Pt	78	II–VI	195,09	1,384	0,64	21,45	1769	4530
Золото	Au	79	I, VI	196,967	1,442	0,85	1930	1063	2700
Свинец	Pb	82	II, IV	207,19	—	0,84	11,34	327,0	1750
Висмут	Bi	83	I, V	208,98	—	1,20	9,80	271	1560

5. Физико-механические свойства металлов

Металл	Твердость по Мосу	Предел прочности, кгс/мм ²	Относительное удлинение, %	Удельная теплоемкость $c \cdot 10^{-2}$ Дж/(кг $\times$ $^\circ K$)	Теплопроводность, Вт/(м $\times$ $^\circ$ град)	Удельная электропроводимость $\sigma \cdot 10^{-10}$ См/м	Нормальный потенциал, В	Электрохимический эквивалент, г/(А $\cdot$ ч)
Алюминий	2,9	5–12	5–49	9	210	42	–1,66	0,335
Бериллий	6–7	18–20	0	22	—	6	–1,85	0,46
Ванадий	9,0	—	—	5,0	31	—	—	—
Висмут	2,5	—	—	1,2	8,4	0,9	+0,32	2,6
Вольфрам	8,5–9	110	0	1,5	130	22,2	–0,12	—
Германий	6,25	—	—	3,1	59	0,01	—	—

Продолжение табл. 5

Металл	Твердость по Мосу	Предел прочности, кгс/мм ²	Относительное удлинение, %	Удельная теплоемкость, с · 10 ⁻² , Дж/(кг × К)	Теплопроводность, Вт/(м × град)	Удельная электропроводность, σ · 10 ⁻¹⁰ , См/м	Нормальный потенциал, В	Электрохимический эквивалент, г/(А · ч)
Железо	4,5	—	—	4,6	71	11,4	-0,44	0,69
Золото	2,5—3,0	12,2	50	1,29	295	49,9	+1,68	7,37
Индий	1,2	—	—	2,4	—	—	-0,33	—
Иридий	6,5	—	—	1,29	59	21	+1,15	—
Кадмий	2,0	6,5	20	2,3	96	14,7	-0,402	2,10
Кобальт	5,5	—	—	3,9	54	17,2	-0,28	0,74
Марганец	5	—	—	5,1	—	—	-1,19	1,03
Магний	2,6	15—20	—	10	157	25,7	-2,37	0,45
Молибден	—	50—52	—	2,5	146	21,1	-0,2	—
Медь	3,0	40—50	4—6	3,8	387	65,5	+0,337	11,19
Никель	3,8	35—50	35—50	4,5	84	15,5	-0,23	0,73
Олово	1,8	1,5—2,7	40—70	2,2	66	9,7	+0,01	1,11
Палладий	4,8	18,5	40	2,3	71	10,0	+0,987	1,99
Платина	4,3	14,3	31	1,34	71	10,1	+1,2	1,82
Рений	8,0	—	—	1,34	—	—	+0,30	—
Родий	—	56	15	2,5	88	—	+0,80	—
Рутений	6,5	—	—	2,3	—	—	+0,45	—
Серебро	2,7	13,8	50	2,3	418	69	+0,789	4,025
Сурьма	3,0	—	—	2,1	17	2,8	0,212	1,52
Свинец	1,5	1,5—1,8	35—50	1,29	33	5,3	-0,126	3,87
Титан	—	38—53	24—36	4,6	15	1,22	-1,19	—
Хром	9,0	—	—	5,0	29	7,3	-0,91	0,65
Цинк	2,5	12—15	40—60	0,9	13	18,3	-0,763	1,23

коррозионную стойкость в растворах щелочей и хлоридов. В растворах хлоридов и бромидов пленка на алюминии не является стабильной. При сдвиге его потенциала в сторону положительных значений быстро наступает резкое увеличение тока, соответствующее пробой пленки; пробой наступает при 0,1 г · ион/дм³ и pH = 1 ÷ 2.

Стационарные потенциалы алюминия и его сплавов при увеличении pH морской воды сдвигаются в сторону отрицательных значений (например, при pH = 8 ÷ 8,5 смещение составляет 300—700 мВ). Это явление в значительной степени влияет на процессы коррозии. Так, потеря массы для АМЦ через 6 мес. составляет 26,75 г/м², а для АМГ-5 соответственно 27,02 г/м² (при натурном испытании в море).

Скорость коррозии алюминия в 1%-ном растворе HCl равна 42 г/м² в сутки (при 50°C), в 1%-ном растворе H₃PO₄ 5,6 г/м² (при 20°C), в 1%-ном растворе H₂SO₄ 11,9 (при 50°C) и в 1%-ном растворе HNO₃ 1,5 г/м² (при 20°C). В щелочах алюминий корродирует значительно. В дистиллированной воде стоек даже при 100°C. Угледороды на него не действуют. Безводные жирные кислоты вызывают усиленную коррозию алюминия. Алюминий и его сплавы защищают от коррозии окисной пленкой, а также лакокрасочными, эмалевыми и электролитическими покрытиями.

Титан обладает отличной коррозионной стойкостью. Сплавы титана по коррозионной стойкости превосходят коррозионно-стойкие стали и легче их на 40%, поэтому титан находит широ-

6. Кристаллическая структура металлов

Металл	Модификация	Тип структуры	Параметры решетки, 10 ⁻¹⁰ м			Температура, °C
			a	b	c	
Бериллий	α	Гексагональная плотная	2,268	—	3,594	20
Магний	β	Гексагональная	7,10	—	10,80	
		Гексагональная плотная	3,202	—	5,199	
Алюминий	—	Гранецентрическая кубическая	4,041	—	—	25
Титан	α	Гексагональная плотная	2,953	—	4,729	20
	β	Гексагональная плотная	—	—	—	25
Ванадий	—	Объемно-центрированная кубическая	3,033	—	—	
Хром	α	Объемно-центрированная кубическая	2,878	—	—	
	β	Гексагональная плотная	2,717	—	4,418	17
Марганец	α	Кубическая	8,717	—	—	
		Кубическая	6,80	—	—	
	β	Гранецентрированная тетрагональная	3,774	—	3,526	20
Железо	α	Объемно-центрированная кубическая	2,861	—	—	
	γ	Гранецентрированная кубическая	3,564	—	—	
	δ	Объемно-центрированная кубическая	3,649	—	—	950
Кобальт	α	Гексагональная плотная	2,507	—	4,072	20
	β	Гранецентрированная кубическая	3,545	—	—	20
Никель	α	Гексагональная плотная	2,49	—	4,08	
		Гексагональная плотная	—	—	—	
	β	Гранецентрированная кубическая	3,517	—	—	25
Медь	—	Гранецентрированная кубическая	3,608	—	—	20
Цинк	—	Гексагональная плотная	2,659	—	4,937	25
Германий	—	Алмазная кубическая	5,647	—	—	17
Молибден	—	Объемно-центрированная кубическая	3,140	—	—	
Рутений	—	Гексагональная плотная	2,698	—	4,274	18

Продолжение табл. 6

Металл	Модификация	Тип структуры	Параметры решетки, 10^{-10} м			Температура, °С
			а	б	с	
Родий	α	Кубическая Гранецентрированная кубическая	9,21	—	—	18
Палладий	β		3,795	—	—	
Серебро	—	Кубическая	3,882	—	—	20
Кадмий	—		4,078	—	—	
Индий	—	Гексагональная плотная	2,973	—	5,607	25
Олово	—		4,585	—	4,941	22
Сурьма	α	Гранецентрированная тетрагональная	6,46	—	—	
Вольфрам	β		5,819	—	3,175	20
Рений	—	Объемно-центрированная тетрагональная	4,497	—	6,5	
Иридий	α		5,038	—	—	25
Платина	β	Кубическая	3,158	—	—	
Золото	—		2,755	—	4,449	20
Свинец	—	Гексагональная плотная	3,831	—	—	
Висмут	—		3,916	—	—	18
	—	Гранецентрированная кубическая	4,070	—	—	
	—		4,939	—	—	20
	—	Ромбоэдрическая	4,735	—	14,2	
	—					18

кое применение в самолетостроении и химической промышленности.

Химическая активность титана с повышением температуры сильно возрастает. Он начинает поглощать водород при комнатной температуре, а с кислородом реагирует при $t > 600^\circ\text{C}$.

Окисление титана сопровождается увеличением его хрупкости. Так, при содержании кислорода $> 0,3\%$ он полностью теряет упругие свойства. Титан относится к пассивирующимся металлам. Но пассивация этого металла может происходить не только под действием кислорода. Небольшие количества ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+}

и других металлов резко замедляют или прекращают коррозию титана в H_2SO_4 или HCl , в то время как чистый титан в них интенсивно растворяется. Коррозионную стойкость титана в указанных средах можно значительно повысить легированием его $0,2\%$ палладия (табл. 7).

Одним из распространенных видов коррозии титана является щелевая коррозия в восстановительных средах. Такая коррозия заметна усиливается при деаэрации раствора (для защиты добавляют в раствор $0,2-0,3\%$ Pd). Другим видом коррозии является коррозия в местах сварки, так как структура свар-

7. Коррозионная стойкость титана в агрессивных средах

Среда	Скорость коррозии при 70°C , мм/год		Среда	Скорость коррозии при 70°C , мм/год	
	Ti + $0,2\%$ Pd	Ti		Ti + $0,2\%$ Pd	Ti
5%-ный раствор HCl	0,025	3,6	25%-ный раствор HCl	2,0	52
5%-ный раствор HCl +	—	0,125	5%-ный раствор H_2SO_4	0,076	7,2
+ 5%-ный раствор HNO_3	—	0,125	5%-ный раствор H_2SO_4 +	—	0,125
5%-ный раствор HCl +	—	0,125	+ $0,35\%$ -ный раствор CuSO_4		
+ 5%-ный раствор CrO_3	0,089	6,3	10%-ный раствор H_2SO_4	0,1	14,2
10%-ный раствор HCl	—	0,125	40%-ный раствор H_2SO_4	0,94	62
10%-ный раствор HCl +			96%-ный раствор H_2SO_4	2,1	35
+ 5%-ный раствор CuSO_4			65%-ный раствор HNO_3	—	—

ного шва отличается от структуры основного металла. Это обуславливает образование короткозамкнутых гальванических пар.

По сравнению с другими пассивирующимися металлами (алюминий, никель, коррозионно-стойкая сталь) титан отличается отрицательным потенциалом пассивации ($-0,3$ В) и высоким водородным перенапряжением (при повышенном потенциале). В силу этого он сохраняет пассивность в слабых минеральных и органических кислотах, а стойкость к точечной коррозии в горячих кислотах и растворах солей.

Титан стоек на воздухе и в морской воде, а также хорошо сопротивляется гидравлической кавитации и действию HNO_3 любой концентрации, но в дымящей кислоте он подвержен коррозионному растрескиванию, поэтому его защищают красками на основе цинковой и алюминиевой пудр.

Титан неустойчив в соляной и плавиковой кислотах при повышенных температурах и сильно корродирует в горячих органических кислотах (щавелевой, трихлоруксусной, муравьиной). В большинстве кислот и других агрессивных средах скорость коррозии титана составляет $0,13$ мм/год, в пла-

виковой, соляной и щавелевой кислотах $\sim 1,27$ мм/год.

Титановые покрытия наносят на железо и никель, используя расплав его хлоридов, в среде аргона при $900-1100^\circ\text{C}$. На титан и его сплавы после соответствующей подготовки можно наносить гальванические покрытия различными металлами и сплавами.

При обычной температуре ванадий не подвержен действию воздуха, воды и щелочей, устойчив к неокисляющим кислотам, кроме плавиковой. В царской водке и HNO_3 он растворим.

Ванадий корродирует в дистиллированной воде, перемешиваемой воздухом ($0,025-0,027$ г/м² в год). Причина этого состоит в том, что в воде находится растворенный кислород воздуха. Окисляясь на воздухе, ванадий покрывается налетом разного цвета, что связано с образованием окислов различного состава. С галогенами он взаимодействует при $t \geq 150^\circ\text{C}$. Он устойчив в слабых кислотах HCl и H_2SO_4 ($0,016-0,145$ мм/мес.).

Хром применяют для защитных покрытий. При обычной температуре он химически устойчив и почти не окисляется на воздухе даже в присут-

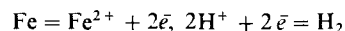
вин влаги. При нагревании окисление протекает только на поверхности. В то же кислорода он сгорает. При нагревании реагирует с галогенами, серой, азотом, углеродом и некоторыми металлами; растворим в HCl и H_2SO_4 . Азотная кислота и царская водка на холоде на него не действуют. Своеобразная устойчивость хрома в этих кислотах объясняется тем, что они переводят его в пассивное состояние.

В активном состоянии хром, отдавая электроны, легко переходит в раствор в виде положительного иона. В электрохимическом ряду напряжений он стоит между цинком и железом и способен вытеснять медь, олово, никель из растворов их солей. Склонность к пассивности сдвигает хром в ряду напряжений значительно правее, и он оказывается при этом позади золота (нормальный потенциал хрома в пассивном состоянии +1,2 В). Следовательно, в таком состоянии он ведет себя как типичный благородный металл.

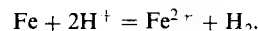
Активный хром переходит в растворы в виде ионов Cr^{2+} , а пассивный при растворении образует ионы CrO_4^{2-} (высшая валентность). Хромовые покрытия наносят на стали, медь и ее сплавы и некоторые другие металлы с подслоем меди или никеля и без подслоя.

Наиболее известными видами коррозии железа и его сплавов являются сплошная, местная, межкристаллитная, подводная, подземная, атмосферная, биокоррозия, коррозионная усталость и др.

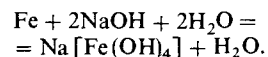
Сплошная коррозия. В разбавленной H_2SO_4 этот процесс протекает по уравнениям



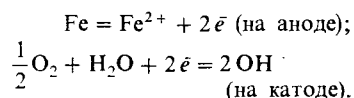
или



В щелочных растворах железо корродирует по реакции



В присутствии кислорода в нейтральных или близких к ним растворах разрушение железа протекает по реакции



При этом образуется Fe^{3+} , а при недостатке кислорода получается смешанный окисел ферроферрит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$). Вода (1 л), насыщенная воздухом, может вызвать коррозию на поверхности (1 cm^2) железа на глубину $\geq 0,022$ мм. Если наряду с выделением водорода происходит кислородная деполяризация, то общая коррозия усиливается (коррозия железа в водопроводной воде, содержащей CO_2 , опасна только в присутствии кислорода).

Местная или сквозная коррозия приводит к появлению кратерообразных углублений и сквозных отверстий при наличии окислительной среды и вещества, способного разъедать окисные пленки (ионы хлора, брома, иода с концентрацией $> 3 \cdot 10^{-4}$ г—ион/л).

Стали, легированные кремнием, молибденом и медью, имеют меньше сквозных язв, чем нелегированные. Так, у аустенитных хромоникелевых сталей в 4%-ном растворе NaCl (90°C) наибольшая глубина язв достигается при $\text{pH} = 5 \div 7$, а с введением NaOH снижается от 0,4 до 0,1 г/($\text{m}^2 \cdot \text{сут.}$), а их число уменьшается от 14 до 2.

Межкристаллитная коррозия приводит к разрушению металла (сплава) по границам зерен и к отрыву последних от общей массы металла (особенно в растворах хлоридов). Разновидностью этой коррозии является нитевидная коррозия (появление узких разрезов вблизи сварных швов, легированных ниобием или титаном). Для предотвращения коррозии углерод

в сталях необходимо связывать в карбиды.

К межкристаллитной коррозии склонны аустенитные стали (при содержании Ni больше 45% они стойки). Марганец и молибден увеличивают скорость коррозии, а бор (даже ~0,4%) уменьшает ее. Межкристаллитная коррозия практически возможна в серной кислоте при потенциалах от 0 до +0,3 В и имеет максимум при +0,15 В. Она вызвана обеднением гранул зерен хромом. Поэтому стали, склонные к межкристаллитной коррозии, можно эксплуатировать, если их стационарный потенциал лежит в области устойчивого пассивного состояния.

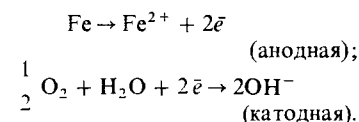
Графитизация чугуна не изменяет формы деталей и появляется под слоями ржавчины. При этом металлическая связь чугуна в пораженных участках исчезает и остается только решетка графитовых или цементитовых прожилок, погруженных в черно-коричневые продукты коррозии губчатой структуры. Такая коррозия происходит под действием солевых растворов или слабых кислот, а также кислых почв.

Подземная коррозия. На уровне грунтовых вод и при низком значении pH в грунте происходит разделение железа. Чем выше pH грунта, тем выше его электросопротивление и тем слабее коррозия. Коррозия стальной арматуры в бетоне носит электрохимический характер. Образующиеся поры и трещины в бетоне заполняет вода, насыщенная гидроокисью кальция из бетона. При этом коррозия арматуры усиливается за счет неодинакового доступа атмосферного кислорода к различным участкам ее поверхности, а также присутствия хлоридов в воздухе и влаге.

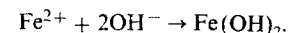
Прокатная окалина, имеющая катодные функции, ускоряет коррозию. Наилучшей защитой стальной арматуры в бетоне от коррозии является цинковое покрытие с хроматной пассивацией. Углеродистые стали в контакте с медью корродируют со

скоростью 0,43—1,52 мм/год, с никелем —0,05—0,15 мм/год.

Атмосферная коррозия. Механизм коррозии углеродистых и низколегированных сталей вначале характеризуется следующими реакциями:



Если среда, содержащая ионы Fe^{2+} , является щелочной, то гидроксил-ионы, образованные по катодной реакции, попадая на анодный участок, в виде исходного продукта дают белую гидроксид:



В растворах, находящихся в воздушной атмосфере, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется до $\text{FeO}(\text{OH})$ или Fe_3O_4 в зависимости от pH раствора. В сильнощелочных растворах образуется $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$, в слабощелочных $6\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Когда водный раствор на поверхности металла нейтрален или имеет слабокислую реакцию, образуются только гидроксильно-кислородные комплексы $\text{Fe}(\text{II})$. В атмосфере промышленных районов, содержащей сернистый газ, на поверхности металла образуется ржавчина зеленого цвета ($\text{Fe}-\text{II}$), которая затем окисляется, превращаясь в черный окисел Fe_3O_4 .

Погружная коррозия. По концентрации солей океанская вода эквивалентна ~3,5%-ному раствору NaCl , а ее pH колеблется в пределах 8,1—8,3. Скорость коррозии углеродистых сталей в ней ~0,10 мм/год.

В водоохлаждающих системах коррозия железа протекает с катодным восстановлением растворенного кислорода. Анодами служат участки с ограниченным доступом O_2 (продукты коррозии, различные защитные покрытия и т. д.). Коррозия происходит с обра-

зованием язв и приводит к сквозным разрушениям металла. Скорость коррозии стали контролируют по pH воды. При высоких скоростях движения воды происходят коррозии при трении и кавитация. В первом случае на стали возникают подковообразные повреждения (в теплообменниках и других аппаратах). Кавитация приводит к локальным разрушениям вследствие ударов в результате резкого заполнения пустот, образующихся в воде в зонах низких давлений. В таких условиях бихроматы и нитраты повышают потенциалы железа и переводят его в пассивное состояние.

Кобальт и его сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью и хорошим сопротивлением истиранию. Кобальт применяют в гальванических процессах в качестве нерастворимых анодов (Co = 88%, Cr = 7%, Mn = 5%), а сплавы — для изготовления пружин и дуговых ламп.

Кобальт является тугоплавким металлом, стойким в воде, влажном воздухе, щелочах и органических кислотах. Растворимость водорода в кобальте 0,08 мг в 100 г Co (при 600°C и атмосферном давлении). Азот вплоть до +20°C в кобальте нерастворим. В разбавленных H₂SO₄ и HCl кобальт растворим меньше, чем железо. Но разбавленная HNO₃ растворяет его (при действии концентрированной азотной кислоты он пассивируется).

Никель наиболее широко применяют в качестве гальванического покрытия стальных и медных изделий. По отношению к воде и воздуху при обычной температуре устойчив (при нагревании обнаруживает цвета побежалости). Он легко растворим в разбавленной азотной кислоте (в концентрированной кислоте пассивируется). При нагревании никель реагирует с галогенами, серой, мышьяком и фосфором. В щелочных растворах и расплавах стоек даже при высоких температурах. Медно-никелевые сплавы (монель-металл) стойки в растворах солей, кислот и хлор-

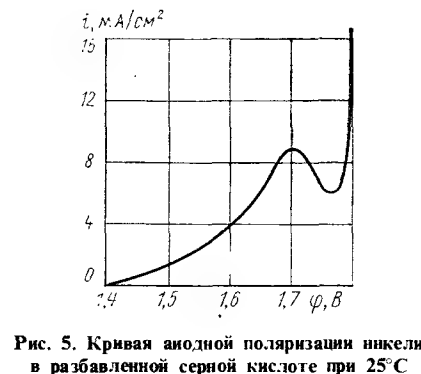


Рис. 5. Кривая анодной поляризации никеля в разбавленной серной кислоте при 25°C

производных углеводородов. Хромоникелевые сплавы (инконель) используют как антикоррозионные. Исключительно высокой стойкостью к кислотам отличаются никель-молибденовые сплавы.

Коррозия никеля в нейтральных растворах и в воде наблюдается только в первоначальный момент, а затем прекращается. Добавки хлоридов железа и меди увеличивают скорость коррозии.

В случае анодного растворения никель при малых плотностях тока корродирует, а при большой — пассивируется, образуя окись никеля и кислород. С повышением концентрации ионов Ni²⁺ и pH-электролита ускоряется пассивирование (рис. 5). Это объясняется тем, что никель имеет незаполненную 3d-оболочку и как переходной элемент способен хемосорбировать кислородные анионы. Потенциал пассивации никеля +0,43 В для pH = 3,4.

Алюминий повышает электропроводность и коррозионную стойкость никеля, а вольфрам и молибден — жаропрочность. Хром повышает стойкость никеля в восстановительных и окислительных растворах, а медь в растворах серной и плавиковой кислот.

Никель подвержен преимущественно сплошной коррозии, но иногда происходит местная коррозия, выпадение зерен и коррозионное растрескивание. В неподвижной морской воде возмож-

на язвенная коррозия, а коррозионное растрескивание наблюдается в едких щелочах (при > 400°C).

Коррозия на границах зерен отмечена в **никель-молибденовых** сплавах вследствие выделения карбидов типа Ni₃MoO₄ при 600—900°C (особенно в сварных швах). Скорость коррозии никеля и его сплавов в некоторых средах приведена в табл. 8.

8. Скорость коррозии [г/(м²·сут.)] никеля и его сплавов в кислотах

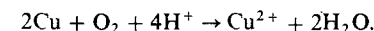
Среда	Никель	Монель-металл	Инконель
5%-ный раствор H ₂ SO ₄	63,3	1,6	34,2
5%-ный раствор HCl	58,1	7,8	58,1
10%-ный раствор HNO ₃	8900	—	65,2
10%-ный раствор уксусной кислоты	6,5	1,4	7,3
4%-ный раствор NaOH	0,06	1,2	0,06
Насыщенный раствор NaCl	1,3	0,3	0,3
Морская вода	1,0	1,5	0,45
Дистиллированная и простая вода	0,6	—	—

Медь обладает высокой электро- и теплопроводностью, коррозионной стойкостью и отлично переносит горячую и холодную обработку давлением. Она устойчива к атмосферной коррозии. Чистая пресная вода почти не действует на медь. Скорость коррозии меди в морской воде ~ 0,05 мм/год. В растворах неокислительных солей она стойка. Примеси олова и ртути увеличивают скорость коррозии меди.

Медь практически не реагирует с сухими галогенами, но активна с аммиаком, хлористым аммонием, с цианистыми соединениями. Большинство органических кислот не действуют на медь, а минеральные кислоты значительно растворяют ее. При легировании меди алюминием резко повы-

шается ее коррозионная стойкость вследствие образования на поверхности защитного слоя окиси алюминия.

Кислородная коррозия меди, протекающая с катодным лимитированием, зависит от количества кислорода, достигающего ее поверхности:



При этом на аноде происходит выделение ионов Cu⁺, а на катоде — диффузия ионов Cu²⁺ из раствора и металллической поверхности.

Воздух вызывает равномерную коррозию меди ~ 1,3 мкм/год. С повышением концентрации SO₂ в воздухе коррозия возрастает. Местная коррозия меди возникает при различной аэрации под каплями влаги.

Кавитационная коррозия меди и ее сплавов происходит при соприкосновении с влажным паром (даже при скорости потока ~ 2 м/с). Наиболее известными сплавами на основе меди являются латуни и бронзы.

Латуни обладают достаточно хорошими коррозионными свойствами (табл. 9).

Межкристаллитная и избирательная коррозии латуней чаще наблюдаются под действием концентрированных растворов щелочей, сульфатов и хлоридов магния. Они подвержены обесцинкованию, особенно в горячей воде. Скорость обесцинкования зависит от содержания в воде хлоридов и бикарбонатов (хлориды увеличивают, а би-

9. Скорость коррозии латуней

Среда	Скорость, мкм/год
Атмосфера:	
сельская	0,8
городская и приморская	1,5—4,0
Вода:	
пресная	2—2,5
морская	7—100
Щелочь	0,5 мм/год
Раствор аммиака	6 мм/год

карбонаты уменьшают обесцинкование). Так, за 50 сут. глубина обесцинкования увеличивается от 0,01 до 0,3 мм (до 1,6 мм/год). Поэтому при эксплуатации латуней следует использовать воду с содержанием хлоридов < 40 мг/л при карбонатной жесткости 3,57–4,29 (мг-экв)/л.

Свинцовые, цинковые и свинцово-цинковые латуни имеют наибольшую скорость коррозии в промышленных районах. С целью уменьшения скорости обесцинкования в латуни вводят добавку мышьяка (до 0,3%).

Бронзы отличаются высокими антифрикционными и механическими свойствами, а также значительной коррозионной стойкостью. Олово повышает эти свойства, а свинец ухудшает. Никель измельчает зерно, повышая механические свойства и структуру бронз. Фосфор увеличивает антифрикционные свойства, износоустойчивость и жидкотекучесть бронз.

Оловянные бронзы стойки в горячих и холодных растворах серной кислоты (концентрированная кислота действует на них при высоких температурах), а также в холодных разбавленных растворах серной и фосфорной кислоты. На них не влияет уксусная, муравьиная, лимонная и другие органические кислоты. Растворы хромовой кислоты, щелочей и аммиака вызывают значительную коррозию.

Бронзы взаимодействуют с влажным хлором, сероводородом, хлористым водородом и ацетеном. Они стойки к эфирам, спиртам, альдегидам, кетонам. Они не корродируют в морской и пресной воде, а также в среде большинства пищевых продуктов.

Безоловянистые бронзы в качестве присадок содержат алюминий, никель, кадмий, бериллий, железо и др. (от 0,1 до 5%). Применяют их для работы в атмосферных условиях, в среде масла и пара (до 250°C).

К медно-никелевым сплавам относят мельхиор, нейзильбер, купали и др. Все они отличаются повышенными ме-

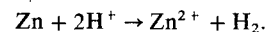
10. Коррозионная стойкость медно-никелевых сплавов

Среда	Стойкость, мкм/год
Атмосфера:	
городская	2
морская	1
сельская	0,3
Вода:	
пресная	30
морская	100
50%-ный раствор HNO ₃	5 мм/год
Раствор:	
HCl	5–6 мм/год
H ₂ SO ₄	2,5 мм/год
NaOH	< 0,13 мм/год

ханическими и коррозионными свойствами (табл. 10).

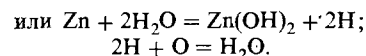
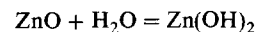
Медь, латуни и бронзы в большинстве случаев применяют с гальваническими покрытиями, а также оксидными и лакокрасочными.

Цинк является более активным металлом, чем железо. Реагируя с агрессивными компонентами атмосферы, он разрушается, защищая железо. В присутствии влаги между железом и цинком образуется микрогальванопара, в которой цинк является анодом. Он склонен заряжаться положительно, поэтому легко растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода по реакции:



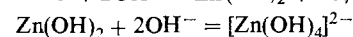
Коррозия цинка с выделением водорода происходит в растворах сильных кислот и щелочей. В интервале значений pH = 7 ÷ 12,5 его можно считать практически стойким, благодаря образующимся защитным пленкам.

С водой цинк реагирует с выделением водорода, причем этот процесс идет параллельно с процессом кислородной деполяризации. Коррозия цинка происходит в нейтральных растворах солей и в воде:



Влажный воздух, загрязненный SO₂, способствует образованию основного сульфата цинка.

В разбавленных растворах NaOH цинк анодно пассивируется, образуя пористый слой окислов толщиной до 50 Å. При этом в порах протекает реакция



Межкристаллитная коррозия цинка вызывается примесями свинца, кадмия и олова (≤ 0,01% каждого). Сплавы цинка с алюминием или медью подвержены межкристаллитной коррозии в проточной воде при 40–50°C. В горячей воде возможна коррозия технического цинка с образованием язв (белые чашеобразные отложения вокруг газовых пузырей). В растворах хлорида натрия происходит точечная коррозия с образованием ZnCl₂ · 4Zn(OH)₂. В щелочных растворах при pH < 12,5 происходит равномерная коррозия с образованием небольшого числа центров коррозии.

При атмосферной коррозии цинка образуются защитные пленки из основного карбоната, в виде объемистых продуктов коррозии, покрытых невысыхающей пленкой воды (табл. 11). Органические соединения (уксусная, муравьиная и др.) вызывают значительную коррозию цинка (0,5 г/м в сутки).

Чистый родий не растворяется ни в одной кислоте и в царской водке. Соляная и серная концентрированные кислоты при 150°C действуют на него в присутствии воздуха. В расплавленных щелочах он не стоек.

Применяют родий в качестве гальванического покрытия наиболее ответственных контактных пар.

Серебро применяют для повышения электропроводности и отражательной способности деталей в качестве гальванического покрытия.

11. Скорость коррозии цинка

Среда	Скорость, мм/год
Атмосфера:	
городская	0,005
морская	0,0019
Вода:	
дистиллированная	0,1
морская	~ 0,1
10%-ный раствор NH ₄ Cl	1–1,5
NaNO ₃ –NH ₄ Cl–NH ₃ –H ₂ O	~ 0,1

С золотом и палладием оно образует непрерывный ряд твердых растворов, а с медью — имеет ограниченную взаиморастворимость. С хромом и никелем серебро трудно смешивается, с железом и кобальтом совсем не смешивается.

Серебро растворяется окислительными кислотами (HNO₃ и H₂SO₄). Это свойство используют для отделения серебра от золота. При доступе воздуха или в присутствии перекиси водорода серебро легко растворяется в растворах цианидов, но без выделения водорода. При нагревании на воздухе оно практически не окисляется. Серебро стойко в органических кислотах, в расплавах и растворах щелочей. Оно обладает наибольшей электро- и теплопроводностью, а также высокой отражательной способностью.

Кадмий применяют в качестве покрытий сталей для защиты от коррозии. При нагревании он легко соединяется с галогенами. В обычных условиях не реагирует ни с азотом, ни с водородом. Подобно цинку он растворяется в разбавленных сильных кислотах с выделением водорода.

Кадмий и его покрытия быстро выходят из строя при повышенном содержании сернистого или серного ангидрида в воздухе.

Олово применяют для покрытия изделий из железа, меди и латуни, соприкасающихся с пищевой водой и продуктами питания. Широко исполь-

зуют сплавы олова, бронзы, подшипниковые металлы, припой и др.

На воздухе и в воде олово устойчиво при обычной температуре, но при повышенных температурах оно окисляется. Разбавленные кислоты медленно действуют на олово. Лучше оно растворяется в концентрированных соляной и азотной кислотах.

Коррозия олова в кислых, нейтральных и щелочных растворах усиливается в присутствии деполяризаторов (соли трехвалентного железа, перманганат, щавелевая кислота и др.). При этом окисная пленка может способствовать возникновению местной коррозии. Растворы с $3,5 < \text{pH} < 11,0$ вызывают равномерную коррозию. Окисные пленки растворяются в кислотах, щелочах и веществах, анионы которых дают комплексные соединения. Хлориды на олове образуют «черные пятна». Морская вода вызывает точечную коррозию чистого олова с глубиной проникновения до 0,5 мм.

В атмосфере водяного пара олово склонно к межкристаллитной коррозии. В дистиллированной воде оно сначала корродирует, а затем пассивируется. При анодной поляризации олово пассивируется с образованием SnO_2 в щелочных растворах, а в растворах серной кислоты переходит через две последовательные стадии пассивирования перед выделением кислорода. В первой стадии образуется соединение двухвалентного олова, а во второй — двух- и четырехвалентного.

Олово, легированное сурьмой, более стойко в разбавленной соляной кислоте (табл. 12) и не подвержено местной коррозии в жесткой воде. Алюминий олову придает жаростойкость, цинк — пассивность при катодной поляризации; медь ускоряет растворение олова.

Сурьму применяют главным образом для изготовления сплавов с другими металлами. Она обладает способностью повышать твердость мягких металлов. В незначительных количествах в серебряных и золотых покрытиях

12. Скорость коррозии олова

Среда	Скорость, г/(м ² ·сут.)
Азотная кислота:	
3%-ный раствор дымящая	64 0,05
6%-ный раствор кислоты:	
соляной	3,5
уксусной	1,5
10%-ный раствор NH_4OH	2—3
Вода морская	0,044

она повышает износостойкость и блеск последних. Известны гальванические покрытия чистой сурьмой.

В азотной кислоте сурьма растворяется с образованием Sb_2O_3 или Sb_2O_5 , а с горячей концентрированной серной кислотой реагирует с выделением двуокиси серы и сульфида сурьмы.

Вольфрам при обычных условиях практически стоек в HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , плавиковой кислоте и царской водке. При нагревании до 100°C он сохраняет стойкость в плавиковой кислоте, слегка взаимодействует с HCl и H_2SO_4 , несколько сильнее корродирует в HNO_3 и сильно — в царской водке. В холодных щелочах он устойчив, но несколько растворим в них при нагревании. Интенсивно окисляется вольфрам в расплавленных щелочах при доступе воздуха или в присутствии окислителей (NaNO_3 , NaNO_2 , KClO_3 и др.).

Для защитных и специальных целей вольфрам и его сплавы покрывают гальванически различными металлами и сплавами.

Рений на воздухе при обычной температуре устойчив и окисляется только при температурах выше 1000°C, но во влажном воздухе корродирует при обычных условиях. С водородом и азотом не реагирует. В соляной и плавиковой кислотах практически нерастворим, но быстро корродирует в HNO_3 (медленнее в H_2SO_4), образуя рениевую кислоту.

В дистиллированной воде в присут-

ствии воздуха скорость его коррозии 0,05 г/(м²·ч), т. е. больше, чем в 40%-ной серной кислоте (табл. 13).

13. Скорость коррозии рения

Среда	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
H_3PO_4 или HCl (при 25°C)	~0,0001
Перекись водорода	<4
NaCl	~0,05
KOH	0,015
40%-ный раствор HNO_3	~200

Иридий применяют в качестве гальванического покрытия, наносимого на металлы и керамику. На него не действуют ни обычные кислоты, ни царская водка. Соляная кислота, содержащая кислород, разъедает его при нагревании до 125°C. При высоких температурах на иридий действуют все галогены. В расплавленных щелочах и в перекиси натрия он окисляется быстро.

Платина нестойка в расплавленных щелочах, перекиси натрия, углекислого и сернокислого натрия, а также в царской водке, серной кислоте при 200—250°C, в растворах аммиака и NaOH . Платина с Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir и Cu образует твердые растворы. Серебро и золото ограниченно растворимы в платине. Никель, осмий и рутений увеличивают твердость платины; палладий и родий делают ее более мягкой. Медь, серебро и рутений увеличивают электросопротивление платины, а железо — термодвижущую силу.

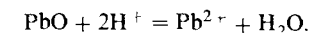
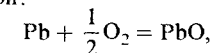
Золото практически не изменяется на воздухе и при соприкосновении с водой. Галогены в виде сухих газов при обычной температуре действуют только на поверхность детали или не действуют совсем. От остальных металлов по отношению к кислороду воздуха золото отличается тем, что окись золота, образующая поверхностный слой, способна распадаться.

Золото легко растворяется в цар-

ской водке, а также в растворах цианидов. Селеновая кислота может непосредственно растворять золото. Однако оно не подвержено действию разбавленных щелочей; кислоты, не содержащие сильных окислителей, не действуют на него.

Свинец практически не растворяется в разбавленных кислотах. Это связано с тем, что на чистом свинце водород выделяется только при значительном перенапряжении. При соприкосновении свинца с серной кислотой образуется нерастворимая пленка из сульфата свинца, с плавиковой — из фторида свинца. В HCl он практически не растворяется, но в HNO_3 растворяется легко.

При доступе кислорода воздуха свинец медленно взаимодействует со всеми кислотами (даже с очень слабыми) и с водой:



Ввиду того, что гидроокись свинца амфотерна, свинец корродирует как в кислотах, так и в щелочных растворах. В воде, содержащей углекислый газ, он почти не растворяется (табл. 14). В случае отсутствия углекислого газа он равномерно корродирует с образованием $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$. Свинец достаточно устойчив в атмосферных

14. Скорость коррозии свинца

Среда	Скорость коррозии, г/(м ² ·сут.)
H_2SO_4 (при 90°C)	11
10%-ная HCl (при 100°C)	123
10%-ная HNO_3	72
100%-ная уксусная кислота	5000
Галогены	~10
25%-ная NaOH (при 20°C)	0,32
Вода	0,2
Бетон	13 мм/год

условиях (в городской атмосфере $\sim 0,0007$ мм/год; в сельской $\sim 0,0005$ и в морской $\sim 0,0006$ мм/год).

В большинстве случаев наблюдается коррозия свинца по границам зерен и сквозная коррозия в процессе образования защитных пленок. Присадки сурьмы и олова препятствуют межкристаллитной коррозии. Пленки из бикарбонатов $[\text{NaHCO}_3]$ или $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ защищают свинец от сквозной коррозии.

Висмут нашел применение для полу-

чения гальванопокрытий в виде олово — висмут. При обычной температуре на воздухе устойчив, а при красном калении сторае, превращаясь в желтую окись Bi_2O_3 . С хлором ведет себя, как сурьма. При нагревании взаимодействует с серой, селеном, теллуrom. С азотом и фосфором не реагирует. Вода (без растворимого в ней кислорода) на висмут не действует. В неокисляющих кислотах он растворим. Холодная H_2SO_4 его не растворяет, но в HNO_3 он корродирует.

ПОНЯТИЕ О ЭЛЕКТРОЛИЗЕ И ЭЛЕКТРОЛИТАХ

При подключении к полюсам источника постоянного тока, например, двух металлических пластин, погруженных в раствор кислоты или щелочи, в гальванической батарее наблюдается появление электрического тока. Одновременно на металлических пластинах происходят определенные реакции. Так, в случае применения платиновых пластинок и растворов щелочей или кислот на пластинке, присоединенной к положительному (отрицательному) полюсу, выделяется кислород (водород). Этот процесс получил название электролиза, а раствор — электролита.

Находящиеся в электролите ионы под действием электрического тока принимают строго направленное движение: катионы — к катоду, анионы — к аноду, т. е. ионы служат переносчиками электрического тока в электролитах и называются электропроводниками II класса.

В транспортировке электричества через раствор участвуют все ионы, но в передаче его от раствора к металлу (электродам) — лишь некоторые анионы и катионы. Следовательно, электропроводность электролитов и переход электричества от раствора к металлу и от металла к раствору являются отдельными процессами. Например, на катоде могут разряжаться нейтральные молекулы ($\text{NO}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^-$; $\text{Ag}(\text{CN}) + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$), которые остаются в электрическом поле неподвижными и в переносе электричества участия не принимают, в то время как приходящие

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЭЛЕКТРОХИМИИ МЕТАЛЛОВ

к катоду (аноду) положительно (отрицательно) заряженные катионы (анионы) могут совершенно не разряжаться на электродах.

Количество проходящего через электролит электричества определяется числом кулонов, т. е. произведением силы тока (в амперах) на время (в секундах). Сила тока I , как правило, выражается законом Ома: $I = E/R$, где E — напряжение или разность потенциалов. Электрическое сопротивление $R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{g}$, где l — расстояние между электродами; g — площадь сечения столбика электролита.

Величина κ есть электропроводность столбика электролита длиной 1 см и сечением 1 см^2 . Однако эта величина не пригодна для сравнения электропроводности разных электролитов, так как зависит от концентрации раствора. Для этой цели пользуются электропроводностью электролита, приведенной к 1 г·экв/л или 1 г·моль/л называемой эквивалентной λ или молярной Λ :

$$\lambda = \frac{1000}{C_3}, \text{ или } \Lambda = \frac{1000}{C_M},$$

где C_3 и C_M — концентрации соли, кислоты или основания, г·экв/л и г·моль/л.

С помощью этих величин легко вычислить степень диссоциации электролита α — полный или частичный распад веществ, входящих в раствор.

Соотношение между количеством прошедшего через раствор электричества во время электролиза и коли-

чеством прореагировавших веществ на электродах определяется законами Фарадея, которые составляют основу гальваностегии. Первый закон гласит о том, что между количеством прошедшего через электролит электричества Q и количеством прореагировавшего в электрохимической реакции вещества или количества выделившегося на электродах продуктов реакции Δm существует зависимость:

$$\Delta m = qQ = qIt,$$

где q — коэффициент пропорциональности; I — сила тока; t — время.

При $I = 1$ А и $t = 1$ с $\Delta m = q$. Коэффициент q называют электрохимическим эквивалентом или количеством вещества, выделившегося на электродах, при прохождении через систему 1 Кл электричества.

Второй закон говорит о том, что при прохождении через электролиты одного и того же количества электричества массы прореагировавших веществ на электродах прямо пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$\frac{A_1}{q_1} = \frac{A_2}{q_2} = \dots = \frac{A_i}{q_i} = \text{const} = F,$$

где F — константа Фарадея. Ее значение, например, для серебра равно 96 500 Кл.

Следовательно, для превращения 1 г экв любого вещества необходимо пропустить через электролит 96 500 Кл электричества.

Для определения влияния побочных электрических реакций применяется понятие выхода по току, которое выражается уравнением:

$$\eta = \frac{m_n}{m_r} 100\% = \frac{Q_r}{Q_n} 100\%,$$

где m_n — практически прореагировавшее количество вещества; m_r — теоретически подсчитанное количество вещества, которое должно было прореагировать в соответствии с законом Фарадея; Q_r — количество прошедшего

электричества, вычисленное по закону Фарадея; Q_n — практически израсходованное количество электричества.

Толщину покрытия, продолжительность электролиза и плотность тока вычисляют по формуле

$$m = \frac{AQ\eta}{100},$$

где A — электрохимический эквивалент; η — выход по току.

Так как масса $m = V\rho$ (где V — объем выделившегося металла; ρ — плотность металла), а $V = gd$, где g — общая площадь гальванопокрытия; d — его толщина, толщину (в мкм) находят по формуле

$$d = \frac{A_i k \eta}{60 \rho}.$$

По этой же формуле можно определить катодную плотность тока i_k (в А/дм²) и t (в мин).

Во время электродных реакций, вызываемых электрическим током, электроны на аноде освобождаются, а на катоде связываются. Вследствие этого на аноде происходят электрохимические реакции окисления, а на катоде — восстановления.

При погружении металла в электролит, содержащий ионы данного металла, на границе фаз металл — электролит возникает разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Этот потенциал обусловлен зарядами ионов, которые имеются как в электролите, так и в металле.

При отсутствии внешнего электрического поля переход ионов из металла в электролит и обратно быстро достигается равновесие ионов и устанавливается постоянный потенциал (гальвани-потенциал). Абсолютное значение гальвани-потенциала любого электрода определяется относительно другого, вспомогательного электрода, например относительно нормального водородного электрода, гальвани-потенциал которого условно обозначен 0,0000 В (при активности водородных

ионов 1 и давлении газа 1 кгс/см²). Электродный потенциал зависит от температуры, валентности и концентрации (или активности) ионов металла в электролите.

При переходе ионов на электрод изменяется свободная энергия системы металл-электролит ΔF . Эта энергия определяется осмотической работой, получаемой при переходе иона от активного состояния a_0 к состоянию активности a :

$$\Delta F = RT \ln \frac{a_0}{a},$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Значение ΔF можно приравнять к максимальной электрической работе при постоянном объеме — $\Delta F = zF\phi$ (где z — валентность иона; F — константа Фарадея). Тогда получим

$$\phi = -\frac{RT}{zF} \ln a_0 + \frac{RT}{zF} \ln a.$$

При $R = 8,31$ Дж, $F = 96 500$ Кл, $T = 298$ К это уравнение примет следующий вид:

$$\phi = -\frac{0,0591}{z} \lg a_0 + \frac{0,0591}{z} \lg a.$$

Первый член правой стороны уравнения состоит из постоянных величин, и его можно обозначить константой ϕ_0 , тогда

$$\phi = \phi_0 + \frac{0,0591}{z} \lg a.$$

Эта формула называется уравнением Нерста и выражает потенциал любого металла, погруженного в раствор своих ионов, активность которых равна a (при $a = 1$ $\phi = \phi_0$). Величину ϕ_0 называют нормальным, или стандартным, потенциалом электрода.

При динамическом равновесии между металлом и электролитом основные ионы, определяющие потенциал электрода, с одинаковой скоростью переходят к электроду и от него, поэтому скорость анодного и катодного процес-

сов равна $i_k = i_a = i_0$, где i_0 — ток обмена, характеризующий скорость процессов на электроде при равновесном значении электродного потенциала, т. е. при отсутствии внешнего тока.

Ток обмена зависит от вида, состава и концентрации электролита. При поляризации электрода (пропускание внешнего тока, например плотностью i) его потенциал приобретает значение ϕ_i , отличное от потенциала ϕ_0 (без тока). Отклонение электродного потенциала от него равновесного значения называется перенапряжением $\eta = \phi_i - \phi_0$.

Анодная поляризация электрода ($i > 0$) вызывает положительное перенапряжение, а катодная ($i < 0$) — отрицательное. Если при отсутствии внешнего тока одновременно происходит несколько электродных реакций, например ионизация и осаждение металла ($\text{Me} \rightarrow \text{Z}e \rightleftharpoons \text{Me}^{z+}$), ионизация и разряд ионов водорода ($\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$), тогда образуется средний, так называемый компромиссный электродный потенциал $\phi_{\text{кп}}$.

При анодной и катодной поляризации электрода аналогично равновесному изменяется и компромиссный потенциал. В этом случае отклонение электродного потенциала от значений равновесных потенциалов приводимых реакций называется не перенапряжением, а поляризацией $\eta = \phi_i - \phi_{\text{кп}}$, где ϕ_i — потенциал поляризации. Поляризация, как и перенапряжение, есть функция плотности тока i . Если при одновременном течении нескольких электродных реакций ток обмена одной реакции значительно выше тока обмена другой, то компромиссный потенциал приближается к равновесному потенциалу более быстрой электродной реакции.

Простая катодная реакция может быть расчленена на следующие четыре последовательные ступени, или процесса.

Миграция ионов из массы раствора к внешней границе диффузионного слоя под действием электрического поля.

Скорость этого процесса [число грамм-ионов (г·ион), проходящих каждую секунду через 1 см² площади сечения электролита]

$$c = \frac{n_i i}{zF},$$

где n_i — число переносов ионов.

Скорость перехода разряжающихся ионов (в г·ион/л) через каждый сантиметр сечения раствора под действием электрического поля и градиента активности ионов (миграция плюс диффузия) выражается уравнением

$$C_d = \frac{D}{\delta_d} (a - a_e) + \frac{n_i i}{zF},$$

где D — коэффициент диффузии ионов; δ_d — толщина диффузионного слоя, см; a, a_e — активность ионов в массе раствора и в контакте металла с электролитом.

Когда другие ступени электродной реакции происходят быстро, переход разряжающихся ионов через диффузионный слой может тормозить общую электрохимическую реакцию. Такое торможение называют диффузионным перенапряжением и вычисляют по формуле

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_n - i}{i_n},$$

i — плотность применяемого для электролиза тока; i_n — предельный ток, при котором скорость разряда ионов равна скорости их притока к поверхности катода путем диффузии и миграции.

Среднюю толщину диффузионного слоя принимают равной 0,05 см. Тогда предельный ток в неперемешиваемых электролитах (при 20°C) определяют по приближенной формуле $i_n = 0,025 z a_1$, где a_1 — активность разряжающихся ионов в растворе, которая для приближенных расчетов может быть заменена их концентрацией C_i .

Переход ионов через двойной электрический слой под действием потенциала разряда, градиент которого является наиболее высоким в данном слое.

Имея в виду, что почти весь спад электрического потенциала происходит в двойном электрическом слое, и принимая, что толщина этого слоя равна нескольким атомам, нетрудно подсчитать, что градиент потенциала в нем достигает десятков миллионов вольт на сантиметр. Поэтому в двойном электродном слое происходит взаимодействие вещества с электричеством (в сущности только эта ступень и является настоящей электрохимической реакцией).

В анодном процессе к двойному электрическому слою поступают нейтральные или слабозаряженные атомы металла, а выходят из него в диффузионный слой полностью сформировавшиеся ионы, имеющие ближайшую гидратную оболочку. В катодном процессе, наоборот, к двойному электрическому слою подходят из диффузионного пространства гидратированные ионы и полностью освобождаются от этой оболочки или комплексообразующих лигандов. Поэтому переход ионов через двойной электрический слой часто затрудняет электродную реакцию, обуславливает ее скорость и вызывает так называемое переходное перенапряжение η_p , являющееся также функцией плотности тока. Его определяют для анодного и катодного процессов:

$$\eta_p = - \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (\text{для анодного});$$

$$\eta_p = \frac{RT}{(1 - \alpha) z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (\text{для катодного}).$$

В обоих случаях уравнения имеют форму эмпирического уравнения Тафеля:

$$\eta_p = a + b \log i,$$

где a и b — константы, определяемые опытным путем.

Если скорость электродной реакции обусловлена только скоростью перехода ионов через двойной электри-

ческий слой, то, отложив значения η_p по одной оси координат, а $\log i$ — по другой, получают прямую Тафеля, по наклону которой определяют константу b . Для анодного процесса $b = 2,303 RT / \alpha z F$, а для катодного $2,303 RT / (1 - \alpha) z F$. Из этих равенств вычисляют произведение αz , а с учетом валентности переходящих ионов и коэффициент переноса α . Если прямую Тафеля провести до ее пересечения с осью координат при $\eta_p = 0$, то можно получить значение тока обмена. Уравнения переходного перенапряжения для обоих процессов выведены без учета дзета-потенциала, образующегося в диффузионном слое. Хотя во многих случаях он является незначительной величиной по сравнению с общим электродным потенциалом ϕ , его исключение иногда может привести к значительным погрешностям определения значений a и i_0 .

Электронейтрализация ионов и освобождение их от гидратированной воды и адсорбция на катоде с последующим вступлением в кристаллическую решетку составляет только часть процесса электрокристаллизации. Другую часть составляет образование двух- или трехмерных зародышей кристаллизации, вокруг которых происходит рост кристаллов металла. Поэтому процесс электрокристаллизации также оказывает влияние на потенциал электрода и на скорость катодной реакции и характеризуется величиной, называемой перенапряжением кристаллизации η_k .

В случае образования двухмерных зародышей перенапряжение кристаллизации определяют по уравнению

$$\log i = - A \frac{1}{\eta_k} + B,$$

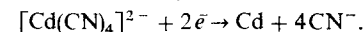
где A и B — константы; $\eta_k < 0$.

Следовательно, с повышением перенапряжения кристаллизации число двухмерных зародышей увеличивается, а зернистость электроосадков уменьшается. Для определения перенапряжения кристаллизации при образова-

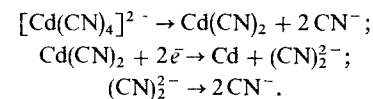
нии трехмерных зародышей применяют уравнение

$$\log i = - A \frac{1}{\eta_k} + B \quad (\eta_k < 0).$$

Кроме указанных перенапряжений существует реакционное, или химическое перенапряжение, которое вызвано замедлением отдельных этапов катодной реакции. Например,



Эта реакция состоит из трех отдельных реакций:



Вторая реакция является электрохимической и при определенных условиях может явиться тормозом общей электродной реакции и сместить электродный потенциал. Реакционное перенапряжение η_r в значительной степени зависит от изменения концентрации участвующих в химической реакции веществ, которые являются составной частью механизма общего катодного процесса, и связано с диффузионными явлениями. Поэтому значение η_r часто объединяют с диффузионным перенапряжением и называют концентрационным перенапряжением $\eta_c = \eta_d + \eta_r$.

Таким образом, перенапряжение электродной реакции состоит из следующих перенапряжений отдельных ее ступеней:

$$\eta = \eta_p + \eta_k + \eta_c$$

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Ионы в электролите окружены оболочкой из молекул воды, которая состоит из облакообразной сферы дипольных молекул H_2O .

Первый слой гидратной оболочки, например катионов, в большинстве случаев составляет четыре или шесть

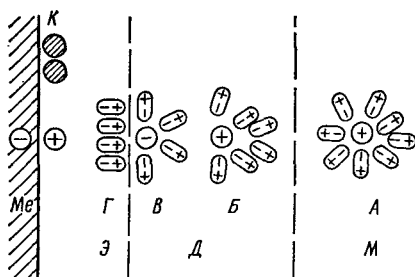


Рис. 6. Схема движения гидратированного иона и его разряда на катоде:

М — масса раствора; Д — диффузионный слой; Э — двойной электродный слой; К — центр кристаллизации; Me — металл катода

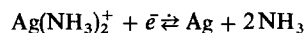
молекул воды, связанных с ионом парой свободных ионов. Следовательно, ближайшие молекулы воды присоединены к катионам координационными связями и в этом отношении практически не отличаются от других аддеитов, образующих комплексные ионы. Другие слои дипольных молекул гидратной оболочки ионов связаны с последними электростатически.

В массе раствора М (рис. 6) ионы мигрируют под действием относительно слабых электрических полей, деформация их гидратных оболочек А сравнительно небольшая. От катионов отстают или деформируются те молекулы воды, которые составляют диффузионную часть гидратной оболочки. При входе катиона в диффузионный слой Д, градиент потенциалов которого выше, чем массы раствора, деформация гидратной оболочки доходит до первого слоя В молекул. Приближаясь к двойному электрическому слою Э, градиент потенциала возрастает настолько, что из диффузионной части гидратной оболочки отрываются почти все молекулы воды, за исключением первого гидратного слоя, который в сильно деформированном виде сохраняется до следующей ступени катодной реакции В.

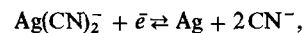
Молекулы первого гидратационного

слоя воды, связанные с катионами семиполярными или координационными связями, отрываются от последних в двойном электрическом слое Э(Г), градиент потенциала которого высокий. Дегидратация ионов от последних молекул воды требует затрат энергии — это энергия активации. Она проявляется ростом переапряжения, называемого химической поляризацией.

Катодное восстановление металлов из комплексных ионов, например,



или



сводится к непосредственному разряду на катоде комплексных ионов. При разрядке комплексных ионов с отрывом от них аддеитов на катоде создаются совершенно другие условия по сравнению с разрядом обычных гидратированных ионов. Во-первых, комплексные соединения с небольшим числом аддеитов часто бывают малорастворимыми. Поэтому при постоянном отрыве аддеитов от центральных ионов создаются условия для образования в прикатодном слое коллоидов, которые оседают на поверхность катода и затрудняют диффузию адсорбируемых атомов разряжающего металла на поверхности катода. Во-вторых, комплексные электролиты, как правило, являются сильнощелочными и содержат относительно большой избыток ионов OH^- . Эти гидроокиси, особенно в прикатодном слое, могут конденсироваться с образованием мелкозернистой фазы. Частицы этой фазы, попадая на поверхность катода, способны еще больше усилить катодную пленку и затруднять процесс электрокристаллизации.

Таким образом, при электрокристаллизации металлов из щелочных комплексов на катоде могут образоваться как пассивные пленки, состоящие из малорастворимых комплексных соединений с более низким числом аддеитов, так и пленки смешанного состава,

содержащие комплексные соединения и гидроокиси или окислы осаждаемых металлов.

На электрокристаллизацию и ее характер в щелочных комплексных электролитах значительное влияние оказывает сильная химическая адсорбция ионов или молекул аддеитов, например CN^- , NH_3 и др.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЕЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Последней стадией катодной реакции при электроосаждении любого металла является адсорбция его атомов на поверхности катода с последующим внедрением их в кристаллическую решетку гальваноосадков. Эту стадию принято называть электрокристаллизацией. Ее следует расчленять на два этапа: 1) образование на определенных местах катодной поверхности кристаллических зародышей или центров кристаллизации; 2) их рост до кристаллитов, размеры которых в гальваноосадках в основном определяются условиями катодной реакции.

Допустим, что вследствие флуктуации адсорбированных атомов осаждаемого металла на грани ABCD (рис. 7) любого кристалла на катоде кратковременно образовались два кристаллических зародыша: маленький K_1 и значительно больше K_2 . Для сохранения этих зародышей и их дальнейшего спонтанного роста необходима определенная энергия, которая может

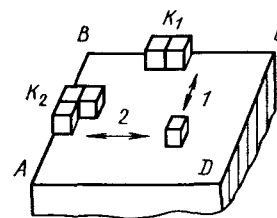


Рис. 7. Схема образования кристаллических зародышей на катоде (ABCD — грань кристалла, осаждаемого на катоде)

быть выражена потенциалом поляризации катода или перенапряжением.

Зависимость потенциала зародыша от его размеров h можно описать уравнениями, аналогичными уравнению Томпсона — Гиббса для давления паров маленьких капель жидкости:

$$\phi = \phi_\infty + \frac{2\delta V}{zFh},$$

где ϕ_∞ — электродный потенциал бесконечно большого кристалла осаждаемого металла; δ — удельная поверхностная энергия зародыша в контакте с раствором; V — молекулярный объем металла; z — заряд ионов металла; h — размер зародыша, имеющего сферическую полигональную форму.

При свободной электрокристаллизации новые адсорбирующиеся атомы электроосаждаемого металла могут с одинаковой степенью вероятности диффундировать в двухмерном пространстве как к зародышу K_1 , так и к зародышу K_2 , вступая в кристаллические решетки. Однако кристаллические зародыши легче всего образуются на углах и ребрах растущих кристаллов, так как на этих местах отмечается наибольшее сгущение линий электрического поля. Поэтому степень заполнения разных граней кристаллов атомами или ионами металла неодинакова, и энергия образования кристаллических зародышей, или перенапряжение электрокристаллизации является функцией индексов граней.

Наиболее медленно растут грани (III) кристаллов, состоящих из кубических гранецентрированных решеток и грани (0001) кристаллов с гексагональными плотно упакованными решетками. Рост тонких слоев кристаллов происходит при последовательном образовании слоев металла примерно 10^{-5} — 10^{-4} см толщины на соответствующих гранях. Однако электрокристаллизация и кристаллизация гальванических покрытий зависят от вида покрытия, условий электролиза (состав электролита, плотность тока, температура

и др.) металла и шероховатости поверхности подложки. Так, серебро осаждается слоями со скоростью 0,0004 мм/мин, медь со скоростью ~0,0002 мм/мин, олово — 0,0008 мм/мин. При этом рост кристаллов происходит только на определенных активных участках с последующим распространением по грани.

По степени трудности восстановления ионов на катоде металлы условно можно разделить на три группы. К первой группе относятся металлы, восстанавливающиеся с низким перенапряжением (олово, кадмий, цинк, медь, серебро и др.). Выделение таких металлов происходит в основном на активных участках катода без заметной химической поляризации.

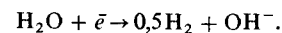
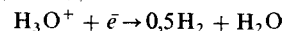
Металлы, восстанавливающиеся с высоким перенапряжением (Fe, Co, Ni, Cr, Mn и др.) склонны к пассивированию. Существование на катоде такой пленки вследствие адсорбции чужеродных частиц повышает перенапряжение и позволяет осаждать такие металлы из некоторых их солей. При этом покрытия не отличаются высокой чистотой и содержат примеси в виде окиси, гидроокиси, водорода и др.

К третьей группе относятся металлы, которые пока не удается получить из водных электролитов (молибден, вольфрам, ниобий, титан, тантал, магний и др.). Для этих металлов характерна повышенная реакционная способность по отношению к среде и образование поверхностных соединений. Они выделяются на катоде в виде тонкого слоя окиси или гидроокиси.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ВОДОРОДА ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

При катодном восстановлении большинства металлов из водных растворов происходит выделение водорода (от небольших долей до десятков процентов от общей катодной реакции). Катодные брутто-реакции выделения

водорода из кислых и щелочных растворов могут быть представлены в следующем виде:

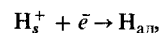


Если бы эти реакции протекали обратимо на любых катодах, то из водных растворов не могли бы восстанавливаться многие металлы, стандартный потенциал которых отрицательнее потенциала восстановления водорода.

Разряд ионов водорода зависит от металла катода, плотности тока, температуры, состава электролита, значения pH и других условий электролиза и обуславливается трудностями протекания следующих стадий катодной реакции:

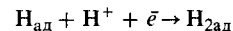
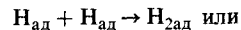
1) транспортирование водородных ионов или их доноров к поверхности катода (к двойному электрическому слою);

2) разряд ионов водорода на катоде, т. е. освобождение протонов от сольватных связей H_3O^+ и присоединение их к поверхности металла адсорбционными связями с одновременной их электронейтрализацией:



где $\text{H}_{\text{ад}}$ — адсорбированный атом водорода; как и в случае электроосаждения металлов, эта стадия называется реакцией перехода;

3) образование молекул H_2 на поверхности металла без разрыва адсорбционных связей, идущее по двум реакциям:



(первая реакция Тафеля, а вторая реакция Гейровского);

4) десорбция адсорбированных молекул $\text{H}_{2\text{ад}}$ с поверхности металла и переход их в ближайший слой электролита;

5) десорбция молекулярного водорода H_2 из прикатодного слоя в глубь

раствора путем диффузии или в атмосферу в виде пузырьков газа.

При совместном разряде ионов H^+ с ионами металлов лимитирующими стадиями являются 2 и 4.

Независимо от лимитирующей стадии катодной реакции перенапряжение для разряда ионов водорода аналогично переходному перенапряжению для разряда ионов металла описывается уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \log [i],$$

где a и b — константы, первая из которых характерна для каждого металла, а вторая обычно имеет значение, близкое к 0,116, иногда оно снижается до 0,086 или повышается до 0,14. В случае небольших и средних перенапряжений можно применять уравнение электрохимической кинетики:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log \frac{i_k}{i_0},$$

где α — коэффициент переноса; i_k — плотность катодного тока; i_0 — ток обмена ионов водорода на данном металле.

Для практических подсчетов можно принять $\alpha = 0,5$ и перенапряжение η для выделения водорода на разных металлах выразить через ток обмена, который может изменяться от $-1,25$ до $-12,9$ А/см². Кроме того, для одного и того же металла его значения могут быть различными в зависимости от pH электролита и подготовки электрода. Логарифм тока обмена является периодической функцией порядкового номера металла в таблице Д. И. Менделеева. С увеличением порядкового номера элемента $\log i_0$ постепенно возрастает и достигает максимума для металла VIII группы подгруппы железа, а также для тех металлов, которые имеют незаконченные d -оболочки электронов (пять — девять электронов). Для металлов, имеющих законченные d -оболочки до 10 электронов, токи обмена водорода являются минимальными.

При периодических изменениях тока обмена водорода изменяется и каталитическая активность металлов (чем выше значения $\log i_0$, тем сильнее проявляется эта активность).

В случае катодного восстановления металлов при комнатной температуре последнее уравнение имеет вид

$$\eta = 0,116 \log i_k - 0,116 \log i_0,$$

откуда следует, что при малых плотностях токов катодной поляризации перенапряжение для разряда ионов H^+ на всех металлах является относительно малой величиной. Например, если ток катодной поляризации даже на целый порядок выше тока обмена ($i_k = 10 i_0$), то перенапряжение η для всех металлов достигает одинакового значения ($\sim 0,1163$).

Следовательно, при низких плотностях тока катодной поляризации ионы водорода в кислых растворах могут начать разряжаться раньше, чем ионы тех металлов, стандартные потенциалы которых по своим значениям отрицательнее, чем потенциал водорода.

Независимо от значения pH в кислых растворах, имеющих значительную концентрацию солей металлов, ионы водорода быстро исчерпываются в ближайшем прикатодном слое, и для разряда ионов H^+ достигается предельный ток, имеющий относительно низкие значения. Поскольку в условиях предельного тока для выделения водорода pH среды в ближайшем прикатодном слое лимитируется концентрацией гидроокиси осаждаемых металлов, то разряд их ионов всегда происходит в сильно щелочной среде. Это приводит к тому, что у поверхности катода резко снижается концентрация ионов осаждаемого металла и быстро появляется предельный ток.

Включение водорода в покрытия и металл подложки в основном происходит путем адсорбции, а не объемного поглощения. Так, например, адсорбция водорода на никеле протекает быстро. Обычно диффузия водорода в металл

15. Растворимость водорода в металлах при 20°C

Металл	Растворимость, см ³ /г
Nb	55
Ta	125
Ti	403
V	150
Ni	0,05
Fe	< 0,5
Co	< 0,05

идет вдоль границ между зернами, в плоскости сращивания кристалла и сквозь кристаллическую решетку. Проникновение атомов водорода через кристаллическую решетку может происходить посредством диффузии атомов водорода через промежутки между узлами решетки и по пустым местам решетки.

Атомарный водород способен растворяться в металлах. Под растворением подразумевается количество адсорбированного в металл водорода (твердые растворы, химические соединения и др.). В случае образования химического соединения между водородом и металлом поглощение водорода значительно больше, чем при простом растворении (табл. 15).

Степень наводороживания зависит от природы металла покрытия и его структуры (табл. 16). Так, содержание водорода в углеродистой стали зависит

16. Степень наводороживания

Металл	Степень наводороживания, % по объему
Sn	5–12
Ni	79
Fe	780–6000
Zn	2000
Cr	≥ 200 000

от ее структуры: мартенсит — 0,907 см³/г, троостит — 0,016 см³/г, сорбит — 0,046 см³/г. С увеличением i_k увеличивается поверхностная концентрация атомов водорода, что повышает вероятность попадания его в осадки. Так, например, количество водорода в осадках мартенца (из сернокислого электролита) при $i_k = 20$ А/дм² составляет 4,8 см³/г, а при $i_k = 50$ А/дм² 5,4 см³/г.

С большинством металлов водород образует гидриды с металлической связью, обеспечиваемой подвижными электронами, что определяет высокую тепло- и электропроводность этих соединений.

Перенапряжение водорода, а следовательно, и скорость восстановления возрастают (табл. 17).

Задержка восстановления металла на наводороженном катоде (железо, никель и др.) объясняется и тем, что, внедряясь в кристаллическую решетку металлов, водород образует соединения типа $\text{Me}^- - \text{H}_2^+$, положительный заряд

17. Перенапряжение выделения водорода

i_k , А/см ²	Re	Pd	Au	W	Mo	Ni	Co	Ag	Cr	Fe	Ge	Ta
В 2 NH ₂ SO ₄												
10 ⁻³	0,12	0,14	0,24	0,26	0,35	0,30	0,32	0,35	—	0,37	0,39	0,46
10 ⁻²	—	—	0,39	0,37	0,50	0,50	0,39	0,43	—	0,46	0,62	0,55
В 2 NHCl												
10 ⁻³	0,48	0,51	0,57	0,58	0,63	0,65	0,69	0,8	0,83	1,04	1,05	1,12
10 ⁻²	0,60	0,71	0,71	0,68	—	—	0,83	—	1,01	1,15	—	1,24
10 ⁻¹	0,74	0,93	0,83	0,76	—	—	0,91	—	1,17	1,21	—	1,26

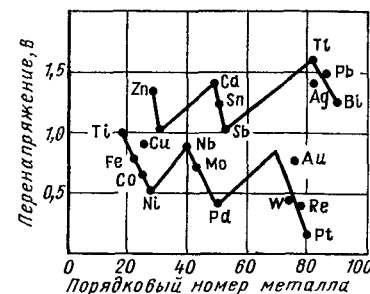


Рис. 8. Зависимость перенапряжения от порядкового номера металла

которого направлен в сторону электролита. Между перенапряжением водорода и положением металла в периодической системе Менделеева имеется определенная связь (рис. 8). Исключение составляют Cu, Ag, Au и Hg. По всей вероятности это объясняется особенностью их строения. Хотя d -уровень достроен, но s -уровень следующего слоя содержит один электрон, что и является причиной неустойчивости d -уровня и отличия перенапряжения на этих металлах от других металлов с заполненным d -уровнем.

На практике применяют различные способы снижения степени наводороживания и улучшения качества электроосадков: в электролит вводят посторонние органические и неорганические добавки; используют блескообразователи, а также ультразвук; механически перемешивают электролит и др.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ

Процесс разряда ионов и электрокристаллизация в сплавах обладают общими закономерностями, присущими катодному разряду отдельных ионов. Однако наблюдаются и отличительные черты, связанные с разрядом отдельных ионов, поляризацией и их электрокристаллизацией.

Почти во всех электролитах между раствором и сплавом устанавливается

неравновесный смешанный потенциал, обусловленный протеканием одновременно процесса осаждения и растворения, причем более активный компонент сплава растворяется, а менее активный выделяется на поверхности электрода. Основным условием катодного восстановления нескольких металлов является равенство их потенциалов разряда

$$\varphi_{\text{Me}_1} + \eta_{\text{Me}_1} = \varphi_{\text{Me}_2} + \eta_{\text{Me}_2} = \dots$$

Стандартные потенциалы некоторых металлов в растворах их простых солей мало различаются. Обычным изменением концентраций отдельных компонентов электролита можно обеспечить сближение их потенциалов и восстановление металлов на катоде (Pb — Sn, Ni — Co, Sn — Bi и др.). Однако стандартные потенциалы большинства металлов в растворах простых солей значительно отличаются и не могут быть сближены простым изменением их концентрации. В таких случаях применяют комплексобразующие вещества, которые с более благородным из двух (трех или более) металлов образуют более устойчивые комплексы. Так получают сплав Zn — Cd из сернокислого электролита с комплексобразующей добавкой полиэтиленполиамин, соосаждение меди и цинка, серебра и золота и других металлов в цианистых электролитах.

Чтобы сближить потенциалы и получить сплавы мелкокристаллической структуры, в электролиты вводят некоторые поверхностно-активные вещества (ПАВ). Неодинаковое изменение поляризации отдельных металлов приводит к сближению их потенциалов разряда, изменению скоростей их катодного восстановления, следовательно, к различному соотношению металлов в покрытии. Так, электроосаждению сплава медь — свинец из перхлоратных растворов способствует добавка 1 г/л тиокарбамида.

Катодное восстановление нескольких металлов и составов покрытия зависят

от различных факторов: разности потенциалов поляризации отдельных металлов; общей концентрации и соотношения активностей ионов металлов в растворе, плотности тока на катоде и аноде; структуры полученного сплава; температуры электролита и способа подготовки деталей; структуры основы металла и подслоя и др.

При выборе условий катодного восстановления сплавов часто используют зависимости потенциал — сила тока для отдельных металлов и сплавов. В большинстве случаев величина поляризации сплава занимает положение между величинами поляризации отдельных металлов, но имеются случаи, когда значение потенциала сплавообразования выше, чем у потенциала поляризации более благородного или ниже, чем у менее благородного металла. В первых двух случаях металлы катодно восстанавливаются с деполяризацией, т. е. при повышенных потенциалах, чем при катодном восстановлении каждого металла в отдельности.

Чаше деполяризации подвергается менее благородный металл, что объясняется его вхождением в решетку более благородного металла, а также возникновением химического соединения. Изменение поляризации металлов при их соосаждении обусловлено изменениями потенциала нулевого заряда; строения двойного электрохимического слоя, концентрации разряжающихся ионов в нем; энергии активации, дегидратации и распада комплексных ионов.

При увеличении потенциала менее благородного металла во многих случаях одновременно происходит уменьшение потенциала более благородного металла. Предполагают, что торможение разряда металла в сплав обуславливается факторами, вызывающими

деполяризацию другого соосаждаемого металла. Перенапряжение водорода на сплавах также отличается от перенапряжения на металлах. Оно находится в сложной зависимости от состава сплава. Строгая зависимость между перенапряжением водорода и структурой сплава пока не установлена. Однако резкое снижение перенапряжения водорода в области некоторых фаз сплава характерно для многих сплавов.

Анодные процессы при катодном восстановлении сплавов также отличаются от процессов, происходящих при нанесении металла. При сплавообразовании электролит должен наполняться катионами большего числа металлов. Это достигается применением анодов из сплава, не отличающегося по составу от осаждаемого покрытия, либо отдельных анодов, изготовленных из металлов, входящих в состав катодного осадка.

В отдельных случаях для осаждения сплавов применяют нерастворимые аноды. При этом убыль катионов металлов в электролите восполняется введением в электролит соответствующих химикатов.

Анодное растворение сплавов металлов протекает с интенсивным растворением электроотрицательного компонента сплава. Это сопровождается иногда механическим разрушением анодной массы с потерями более электроположительного компонента сплава (шламообразование). Применение отдельных анодов является лучшим средством регулирования содержания катионов металлов в электролите путем изменения режима тока на них и обеспечивает более равномерное их растворение, хотя и требует изменения режима при электроосаждении (на каждый анод необходимо подавать ток определенной силы и напряжения).

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ПОКРЫТИЯМ

ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

Шероховатость поверхности детали (изделия), на которую наносят защитное покрытие, должна быть не ниже $Rz = 40$ мкм, а для защитно-декоративного — $Rz > 2,5$ мкм (при нанесении твердого и электроизоляционного покрытия шероховатость поверхности должна соответствовать $Rz = 1,25$ мкм согласно ГОСТ 2789—73).

В технической документации на изделие обычно оговаривается необходимость доведения шероховатости поверхности указанных участков до шероховатости поверхности всей детали и необходимость дополнительной защиты этих участков после нанесения покрытий для обеспечения заданной коррозионной стойкости.

Поверхность деталей, изготовленных из горячекатаного металла, должна быть чистой, без травильного шлама, окалина, ржавчины и других загрязнений. Неоднородность проката, закатанная окалина, раковины, трещины, поры, расслоения, выявившиеся после травления, полирования и шлифования, являются основанием для забраковки детали, если после контрольной зачистки размеры детали выходят за предельные из-за указанных дефектов.

На поверхности литых и кованых деталей не должно быть пор, газовых и усадочных раковин, шлаковых включений, спаев, недоливов, трещин, за исключением допускаемых технической документацией на отливки и поковки. Детали после галтовки, гидро- и ме-

таллопескоструйной обработки не должны иметь травильного шлама, шлака, окалина, ржавчины и заусенцев. Шлифованные и полированные детали должны поступать без забоин, вмятин, раковин, расслоений, прижогов, рисок, трещин, заусенцев, пор и дефектов от рихтовочного инструмента. Независимо от вида механической обработки и подготовки деталей острые углы и кромки деталей должны быть скруглены или иметь фаски, за исключением технически обоснованных случаев.

На изделиях, выполненных газовой и электродуговой сваркой, угловые, фасонные, радиусные швы стыковых и нахлесточных соединений делают непрерывными и без непроваров. Сварные и паяные швы должны быть зачищены и не иметь дефектов, кроме допустимых технической документацией на сварку и пайку.

На отливках из цветных металлов и стали, изготовленных соответственно по ОСТ Г.021.192 и ГОСТ 977—75, не допускается исправление дефектов литья методом заварки. На нерабочей поверхности литых деталей допускаются следы пивов по разьему форм, следы от питателей, зачищенные заподлицо с поверхностью детали, следы от выталкивателей.

Детали, изготовленные из магниевых сплавов, не должны иметь пор, точечных включений, глубоких царапин, рисок, вмятин и расслоений, а сварные швы должны быть двусторонними, без зазоров, раковин и непроваров. Детали из таких сплавов обрабатывают резанием, отжигают в

течение 1 ч при 270–300°C и охлаждают вместе с печью. Если после механической обработки прошло более семи дней, то перед нанесением гальванопокрытия детали из этих сплавов необходимо оксидировать.

Детали из титановых сплавов сваривают аргоно-дуговой сваркой, а из алюминиевых сплавов соединяют припоем марки 34А (перед гальванопокрытием их следует изолировать). Поры, раковины, трещины, непропаи и другие дефекты, появившиеся при зачистке швов, паянных твердыми припоями, следует устранять путем пайки припоями ПСр3, ПСр2,5 (если невозможна подпайка твердыми припоями). Для выявления пор на паяном шве рекомендуется производить предварительное серебрение или меднение на толщину 1–2 мкм.

Нанесение покрытия на сборочные единицы, состоящие из разнородных металлов, а также нескольких покрытий на одну деталь допускается только в исключительных случаях по специально разработанной технологии. Детали из различных металлов и сплавов разрешается подвергать гальванопокрытиям в отдельных, технически обоснованных случаях и при условии, что они будут эксплуатироваться в легких и средних условиях.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ДЕТАЛЯМ С ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Технические требования к гальваническим покрытиям подробно оговариваются в технической документации в зависимости от условий применения и свойств покрываемых металлов. Так, шероховатость поверхности деталей после нанесения защитно-декоративных покрытий (никелевое, хромовое) остается без изменения, а после нанесения защитных и специальных покрытий (цинк, кадмий, серебро и др.) ухудшается на один–два порядка в зависимости от толщины покрытия и технологии его нанесения.

Крепежные детали с толщиной покрытия < 9 мкм применяют с обязательной дополнительной защитой в сборке от воздействия внешней среды лакокрасочными покрытиями, стойкими в данных условиях. В неразъемных соединениях такие детали следует устанавливать с использованием сырого грунта, например АГ-10С, а в разъемных — смазки ЦИАТИМ-221, ОКБ-122-7 и др.

Свариваемость деталей с анодными покрытиями (цинк, кадмий и др.) обеспечивается калиброванием резьбы (отверстия) с последующей защитой мест соприкосновения лакокрасочными покрытиями.

При предъявлении к покрытию требований по блеску в обозначенные покрытия указывают степень блеска: матовое, блестящее, зеркальное. Зеркальное покрытие получается непосредственно из ванны или с помощью механических средств до и после покрытия. Если к покрытию не предъявляется определенных требований степени блеска, то в обозначении они не указываются.

В отверстиях, каналах, пазах, на вогнутых участках профилированных деталей и на внутренних поверхностях допускается уменьшение толщины покрытия до 50% по сравнению с требуемой по чертежу. В глухих узких гладких и резьбовых отверстиях, каналах и пазах размером < 12 мм на глубине более одной ширины или одного диаметра толщина покрытия не нормируется. Это относится и к сквозным отверстиям (гладких и резьбовых) диаметром < 6 мм при глубине более одной ширины или диаметра.

На полированной поверхности покрытия, кроме зеркальной, допускаются единичные (не более 5 шт. на 100 см²) царапины или точки от полировочных паст и рихтовочного инструмента. На неполойрованной поверхности покрытия могут быть следы от обработки (штамповки и т. д.) в соответствии с требованиями стандарта на металл.

В местах соприкосновения покрытых деталей с контактным приспособлением и на нерабочих поверхностях могут быть участки без покрытия, пятна вокруг раковин или пор, темные полосы или пятна в труднодоступных для зачистки углублениях. Отсутствие покрытия допустимо в сварных или паяных швах и около них как результат выявления припоя; в порах, свищах, раковинах, в местах шлаковых и окисных включений и других местах с дефектами поверхности, допускаемыми стандартами или техническими условиями на литье или материал, на сварные и паяные соединения, на прокат. Не нормируются наличие матовых и блестящих участков, разнотонность цвета покрытия, степень блеска; светлые пятна или риски, образовавшиеся в результате проверки измерительным инструментом; изменение цвета покрытия после нагревания для обезводораживания; следы от снятия изоляции или протирания маслом; от потеков воды и разрывов.

При нанесении покрытия на деталь, часть поверхности которой изолирова-

на, или нескольких покрытий на одну деталь допускается местное смещение границы покрытия шириной < 2 мм в обе стороны от границы покрываемого участка; местное смещение границы покрытия шириной < 2 мм при осаждении одного покрытия на поверхности другого, если при этом не нарушаются условия сопряжения деталей в узле; отдельные точечные включения одного покрытия на поверхности другого, потемнение, засветление и незначительная шероховатость в зоне перехода покрытия, цвета побежалости на изолируемых поверхностях.

На поверхности покрытия не допускаются пригары, вздутия, следы неотмытых солей, пузыри, отслаивание, шелушение, сколы, рыхлость, растрескивание, видимые следы от захвата руками.

ОБОЗНАЧЕНИЯ НАИБОЛЕЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ ВИДОВ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ

Виды покрытий и их обозначения (согласно ГОСТ 9073–77) сведены в табл. 18.

18. Наименование металла покрытий и их обозначение

Наименование	Обозначение (шифр) покрытия	Наименование	Обозначение (шифр) покрытия
Алюминий	А	Золото — платина	Зл — Пл
Алюминий — цинк	А — Ц	Золото — индий	Зл — Ин
Висмут	Ви	Индий	Ин
Вольфрам	В	Иридий	Ир
Железо	Ж	Кадмий	Кд
Золото	Зл	Кобальт	Ко
Золото — серебро	Зл — Ср	Марганец	Мц
Золото — серебро — медь	Зл — Ср — М	Медь	М
Золото — сурьма	Зл — Су	Медь — олово (бронза)	М — О
Золото — никель	Зл — Н	Медь — олово — цинк	М — О — Ц
Золото — цинк — никель	Зл — Ц — Н	Медь — цинк (латунь)	М — Ц
Золото — медь	Зл — М	Медь — сурьма	М — Су
Золото — медь — кадмий	Зл — М — Кд	Молибден	Мо
Золото — кобальт	Зл — Ко	Молибден — марганец — кремний	Мо — Мц — Кр
Золото — никель — кобальт	Зл — Н — Ко	Никель	Н

Продолжение табл. 18

Наименование	Обозначение (шифр) покрытия	Наименование	Обозначение (шифр) покрытия
Никель — бор	Н — Б	Палладий — никель	Пд — Н
Никель — вольфрам	Н — В	Палладий — серебро	Пд — Ср
Никель — кадмий	Н — Кд	Платина	Пл
Никель — кобальт	Н — Ко	Рений	Ре
Никель — фосфор	Н — Ф	Родий	Рд
Никель — кобальт — вольфрам	Н — Ко — В	Рутений	Ру
Никель — кобальт — фосфор	Н — Ко — Ф	Свинец	С
Олово	О	Серебро	Ср
Олово — висмут	О — Ви	Серебро — медь	Ср — М
Олово — кадмий	О — Кд	Серебро — сурьма	Ср — Су
Олово — кобальт	О — Ко	Серебро — палладий	Ср — Пд
Олово — никель	О — Н	Сурьма	Су
Олово — свинец	О — С	Титан	Ти
Олово — цинк	О — Ц	Хром	Х
Палладий	Пд	Цинк	Ц
		Цинк — никель	Ц — Н

ВЫБОР ВИДА И ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ

Вид и толщину покрытия (согласно ГОСТ 3002—70, ГОСТ 9073—77, ОСТ 11ПО 014 и др.) выбирают в соответствии с требованиями, указанными в табл. 19. Исключение составляют детали, для которых толщину покрытия устанавливают независимо от условий эксплуатации; детали, выполненные по 2, 2а, 3, 3а классам точности или имеющие посадки с натягом любого класса точности; резьбовые детали; пружины.

Покрытия, предусмотренные в табл. 19 для более жестких условий эксплуатации, можно применять для более легких условий эксплуатации. Для деталей, на которые по их форме и виду сопряжения невозможно нанести покрытие толщиной, указанной в табл. 19, допускается уменьшение толщины покрытия при условии дополнительной защиты. Для резьбовых крепежных де-

талей вид и толщину покрытия выбирают по табл. 20, а для деталей с тупой резьбой толщина покрытия должна быть 3—6 мкм независимо от шага и диаметра резьбы. Калибровка резьбы после нанесения покрытий не допускается.

Для деталей, выполненных по 3 и 3а классам точности, толщина покрытий соответствует требованиям табл. 21. При нанесении покрытий на детали, имеющие резьбовые элементы, не защищаемые металлическими покрытиями, резьбу фосфатируют, и при сборке детали устанавливают с использованием грунта или смазки. Для пружин вид и толщину покрытий выбирают по табл. 22. При диаметре или толщине материала < 0,3 мм такие детали следует изготавливать из коррозионно-стойких сталей и сплавов. Вид дополнительной защиты деталей всегда оговаривается в конструкторской документации.

19. Минимальная толщина (в мкм) подслоя и основного покрытия в зависимости от условий эксплуатации

Шифр покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо- жесткие
Для деталей из стали углеродистой, низко- и среднелегированной					
Ц хр или Ц фос	Защитное		15	15	15*1
Ц		6	—	—	—
Гор Ц кр		Не нормируется			
Кд Хр или	Защитное		15	24	30
Кд фос		6			
Кд			—	—	—
Н	Защитно-декоративное, за- щитное	15	27	—	—
Хим Н	Защитное, защитно-декора- тивное для работы на трение		24	24	24
М.Н	Защитное, защитно-декора- тивное				
Н.Х		9; 6	24; 9	30; 12	36; 15
		15; 1	27; 1	—	—
Х тв*4*5	Для работы на трение	18	36	48	60
Х мол Х тв	Для работы на трение, защитное				
Х мол		12; 6	24; 12	24; 12	30; 30
Х мол Хч		9	18	24	36
М.Н.Х.*3*6*8	Защитно-декоративное	12	36	48	60
М.Н.Хч		9; 6	24; 9	30; 12	36; 15
		9; 6	24; 9	30; 12	36; 15
Н.О — Ви*7	Под пайку, защитное	9; 6	18; 9	—	—
М.О — Ви		9; 6	24; 9	30; 12	—
Н.О		9; 6	18; 9	—	—
Н.О опл	Под пайку, защитное, для устранения иглообразова- ния				
М.Н.О опл		9; 3	18; 3	—	—
		6; 3; 3	24; 3; 9	30; 3; 9	36; 3; 9
Гор О	Под пайку, защитное	Не нормируется			
Н.О — С	Под пайку, защитное, для устранения иглообразова- ния				
		9; 6	18; 6	—	—
М.О — С	Под пайку, защитное	9; 6	24; 9	30; 9	36/9*1
М.О — Н	Под пайку, защитно-деко- ративное	9; 6	24; 9	30; 12	36; 15
М.О — Ц*3	Под пайку	9; 6	24; 9	30; 12	36; 15
М.Ср	Для снижения переходного сопротивления	9; 3	24; 9	30; 9	—
Сталь коррозионно-стойкая					
Х тв*5*6	Для работы на трение			24	36
Х мол	Для работы на трение, защитное	9	18	18	24
Хим Н	Для работы на трение				
Н	Защитное при $t < 700^{\circ}\text{C}$	6	9	12	15

Продолжение табл. 19

Шифр покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо-жесткие
Медь и ее сплавы					
Н.О	Под пайку, защитное, для устранения иглообразования	3; 6	3; 9	3; 9	3; 12
Н.О опл	Под пайку, защитное То же, для устранения иглообразования	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3
О – С опл		3	3	3	3
Н.О – С опл *8		3; 3	6; 3 ²	9; 3 ²	12; 3 ²
О – Ви	Под пайку, защитное	6	9	12	—
О – Н	Под пайку, защитно-декоративное				15
Ср	Для повышения электропроводности, для снижения переходного сопротивления, защитное	3	6	9	12
Н.Ср	То же, защитное при $t < 400^\circ\text{C}$	9; 3	9; 6	9; 9	9; 12
Ср – Су	Для снижения переходного сопротивления, повышения износостойкости	3	6	9	12
Пд	Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости	3	3	3	6
Ср.Пд	То же, защитное	3; 2	6; 2	6; 2	12; 3
Н.Пд	То же, защитное при $t < 200^\circ\text{C}$	6; 2	9; 2	12; 2	15; 3
Ср – Пд	Для повышения износостойкости, сохранения постоянства электрических параметров	3	6	9	—
Ср.Ср – Пд		3; 2	6; 2	6; 3	12; 3
Н. Пд или Ср.Пд	Для снижения переходного сопротивления, повышения износостойкости, отражательной способности, сохранения постоянства электрических параметров	6; 1	9; 1	12; 1	15; 1
Зл	Для снижения переходного сопротивления, сохранения постоянства электрических параметров, повышение коррозионной стойкости и отражательной способности	3	3	6	6
Ср.Зл	То же, для сохранения постоянства электрических параметров	6; 3	9; 3	12; 3	15; 3
Н.Зл		9; 3			

Продолжение табл. 19

Шифр покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо-жесткие
Х тв *4*5	Для работы на трение	9	18	24	36
Х мол *4*5	Для работы на трение при малых нагрузках, защитное			18	24
Н. Х, Н.Хч	Защитно-декоративное	6; 1	9; 1	12; 1	15; 1
Алюминий и его сплавы					
Хтв	Для работы на трение при малых нагрузках	18	36	—	—
Хим Н	То же, под пайку	6; 18; 1	—	—	—
М.Н.Х	Защитно-декоративное	9; 6; 9; 1	—	—	—
Н.Кд хр	Защитное	12; 6	18; 18	—	—
Н.М.Кд	Под пайку	9; 3; 6	9; 6; 15	—	—
Хим Н.М.Кд	Под пайку, защитно-декоративное	6; 18	—	—	—
М*3	Под пайку; для снижения переходного сопротивления	6; 9; 9	—	—	—
М.Н.О *3					
Н.О – Ви		12; 6	18; 8	—	—
М.Н – Ви	Под пайку	6; 6; 6	—	—	—
Н.О – С		12; 6	18; 8	—	—
М.Н.Ср	Для повышения электропроводности, под пайку	6; 9; 6	—	—	—
Хим Н.М.Ср		9; 6; 6	—	—	—
Цинковые сплавы					
М.Н.Х *8	Защитно-декоративное	9; 6; 1	24; 9; 1	30; 12; 1	36; 15; 1
Титан и его сплавы					
Хтв	Для работы на трение	9	9	9	9
Хим Н	То же, при малых нагрузках				
Ср	Для повышения электропроводности, под пайку	3	3	3	3
Хим Н.М.Ср		3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6
М.Ср *7		3; 6	3; 6	3; 6	3; 6

Продолжение табл. 19

Продолжение табл. 1					
Шифр покрытий	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо-жесткие
Пд Рд	Серебро				
	Защитное	2	2	2	3
	Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости и отражательной способности	0.5	0.5	0.5	0.5

*1 Допускается при дополнительной защите покрытия.

*2 Толщина покрытия зависит от характера деталей, технологии нанесения и определяется конструкторской документацией.

*3 Вместо подслоев М и М.Н. допускается покрытие Н.М или Н.М.Н при сохранении суммарной толщины.

*4 При непосредственном воздействии морской воды необходимо периодически смазывать.

*5 Толщина хромового покрытия для работы на трение указана в технических условиях на изделие.

*6 При нанесении защитно-декоративных покрытий никелевое покрытие может быть заменено комбинированным никелевым покрытием (биникель, никельсил).

*7 Толщина покрытий, подвергающихся оплавлению, должна быть не более 6 мкм.

*8 Допускается частичная замена медного подслоя никелевым при сохранении суммарной толщины покрытия.

Примечание. Для многослойных покрытий толщина каждого слоя указана в порядке их нанесения.

20. Вид и толщина покрытия для резьбовых деталей

Шаг резьбы, мм	Назначение покрытия	Вид и толщина покрытия, мкм
Сталь углеродистая, низко- и среднелегированная		
До 0,45	Защитное	Ц3-6хр или Ц3-6фос
	Защитное при $t < 500^\circ\text{C}$	Кд3-6хр или Кд6фос
	Защитно-декоративное	ГТ.Н.Кл3-6хр
0,5-0,75	Защитное	Н3.Х
	Защитное	Ц6хр или Ц6фос
	Защитное при $t < 500^\circ\text{C}$	Кд6хр или Кд6фос
	Защитно-декоративное	ГТН.Кд6хр
0,8 и более	Защитное	Н6.Х
	Защитное	Ц9хр или Ц9фос
	Защитное при $t < 500^\circ\text{C}$	Кд9хр или К9фос
	Защитно-декоративное	ГТ.Н.Кл9хр
		Н9.Х

Продолжение табл. 20

Шаг резьбы, мм	Назначение покрытия	Вид и толщина покрытия, мкм
Сталь коррозионно-стойкая		
До 0,45	Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3
	Для улучшения свинчиваемости, защитное при $t < 500^\circ\text{C}$	ГТ.Н.Кл3хр
0,5 и более	Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3
	Для улучшения свинчиваемости, защитное при $t < 500^\circ\text{C}$	ГТ.Н.Кл6хр
Медь и ее сплавы		
До 0,45	Защитное	Н3
	Защитно-декоративное	Н3.Х
	Защитное, под пайку	О3; Н.О-С3 О-С3; Н.О3 Н.О-Вн3 О-Вн3 О-Н3
	Защитно-декоративное, под пайку	О-Ц3
	Под пайку	Ср3.Ср Су3 Зл3
	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	
0,5-0,75	Защитное	Н6
	Защитно-декоративное	Н6.Х
	Защитно-декоративное, под пайку	О-Н6
	Защитное, под пайку	О6; Н1.О3 Х1.О-С3 О-С6; О-Вн6 Н1.О Вн3 О-Ц6
	Под пайку	Ср6; Ср Су6
	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Зл3
0,8 и более	Защитное	Н9
	Защитно-декоративное	Н9.Х
	Защитно-декоративное, под пайку	О Н9
	Защитное, под пайку	О9; Н3; О-С9; Н3.О-С6; О-Вн9; Н3.О-Вн9
	Под пайку	О Ц9
	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Ср9; Ср-Су9 Зл3
Титан и его сплавы		
0,45 и более	Для улучшения свинчиваемости	М3. Ср3

21. Вид и толщина покрытий для деталей выполненных по 3 и 3а классу точности

Диаметр или размер детали, мм	Назначение покрытия	Вид и толщина покрытия, мкм
Стали, кроме коррозионно-стойких		
До 5,0	Защитное	Ц6 хр или Ц6 фос Кд6 хр или Кд6 фос
5 и более	Защитное	Ц9 хр или Ц9 фос Кд9 хр или Кд9 фос
От 5,0 и более	Защитное при температуре до 500°C	ГТ.Н.Кд6 хр
	Защитно-декоративное	Н9.Х
Сталь коррозионно-стойкая		
	Для улучшения свинчиваемости при температуре до 500°C	ГТ.Н.Кд9хр
Медь и ее сплавы		
От 5,0 и более	Защитное	Н9
	Защитно-декоративное	Н9.Х
До 5,0	Защитное под пайку	Н1.О3 опл.; О6. Н1.О3 опл.; О6
5,0 и более		Н1.О — Ви3; О — Ви6 Н3.О3опл.; О9 Н3.О — С3 опл О — С9; Н3.О — Ви6; О — Ви9
От 5,0 и более	Защитно-декоративное, под пайку	О — Н9; О — Ц9
До 5,0	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Ср6; Ср — Су6; Зл3
5,0 и более		Ср9; Ср — Су9; Зл3

Примечание. Минимальная и максимальная толщины покрытий указаны в случаях, когда необходимо ограничение поля допуска по толщине покрытия, предусмотренного государственным стандартом.

22. Вид и толщина покрытия для пружин

Толщина металла, мм	Назначение покрытия	Вид и толщина покрытия, мкм
Сталь углеродистая, низко- и среднелегированная		
0,3—0,5	Защитное	Хим.фос. Кд3 хр
0,5—1,0		Кд3 фос
> 1,0		Кд6 хр Кд6 фос Кд9 хр; К9 фос
Медь и ее сплавы		
До 0,5	Защитное, под пайку, для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н3; Хим Н3; Ср3; Ср3.Пд2; Ср3.Рд0,5; О3; Ср Су3

Продолжение табл. 22

Толщина металла, мм	Назначение покрытия	Вид и толщина покрытия, мкм
0,5—1,0	Защитное под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Зл3; Н6; О6; Хим Н6; Ср6; Ср6.Пд2; Ср6. Рд0, 5; Зл3; Ср — Су6;
> 1,0	Защитное под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н9; Хим Н9; О9 Ср9; Ср9.Пд2; Ср9.Рд0,5; Ср — Су9; Зл3

Примечание. Химическое фосфатирование допускается применять при дополнительной защите.

ПОДГОТОВКА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ ПОД ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА

Предварительная подготовка включает абразивную подготовку, шлифование, полирование и галтовку. Абразивную подготовку разделяют на гидроструйную и дробеструйную. Для механической очистки деталей используют смесь абразива, воды и различных реагентов. Обычно для этих целей применяют вращающиеся барабаны, виброустановки, центробежные установки, вращающиеся шпиндели, гидро- и дробеструйные аппараты.

Во вращающихся барабанах в большинстве случаев обработку ведут методом погружения деталей с перфорированным барабаном в абразивосодержащий раствор (порошок Al_2O_3 и т. д.). На виброустановках непрерывное движение деталей в обрабатываемой среде достигается путем сообщения барабану с деталями колебательного движения. Этот способ особенно эффективен при обработке мелких деталей.

При использовании центробежных сил между двумя круглыми пластинами по периферии крепят несколько барабанов с деталями и абразивной средой. При вращении пластин в одну сторону, а барабанов с несколько меньшей скоростью — в другую, возникают значительные центробежные силы, создающие перегрузку в 25 раз и более. Этот метод используют для очистки мелких деталей, так как на крупных образуются забоины.

При обработке на вращающемся шпинделе деталь крепят на шпиндель, который вращается с частотой

8—38 об/мин и погружается в вибрирующую или вращающуюся в противоположную сторону емкость с абразивной жидкостью. При этом достигается быстрая и точная обработка деталей со сложной формой.

Гидропескоструйная обработка ведется на установках типа ОУ-6 или в специальных камерах типа Г881-011. Состав рабочей смеси (в г/л):

Сода кальцинированная	4—6
Натрий азотистокислый	18—22
Песок кварцевый	390—410

Давление сжатого воздуха 1,5 кгс/см² при толщине стенок деталей до 1 мм и 5 кгс/см² при толщине > 3 мм.

Допускается замена кварцевого песка шлифпорошком электрокорунда в том же количестве. Смену абразивной суспензии производят 2 раза в неделю. Размер зерен кварцевого песка 0,15—0,5 мм, а порошка электрокорунда 0,08—0,12 мм (в зависимости от толщины обрабатываемых деталей и требований к их поверхности).

После гидропескоструйной обработки детали необходимо обработать в антикоррозионном составе (в г/л):

Натрий азотистокислый	100—150
Сода кальцинированная	8—12

Температура раствора $70 \pm 10^\circ C$, время обработки 1,5—2 мин. При этом обработку ведут последовательно в двух ваннах (по 1,5—2 мин в каждой). После такой обработки стальные детали промывают сначала в содовом растворе, а затем в воде, после чего детали сушат в термощкафу или сжатым

воздухом при $90 \pm 10^\circ C$ в течение 3—5 мин.

Обработка металлическим песком в виде дробы технической (из чугуна или стали) № 8 ведется в камерах типа И-80-191. Не допускается обработка металлическим песком деталей из алюминия и его сплавов. Для обработки мелких деталей следует применять обкатанный металлический песок. Величину зерен песка и давление воздуха устанавливают в зависимости от толщины стенок деталей (табл. 23).

23. Зависимость величины зерен металлического песка и давления воздуха от толщины стенок детал

Толщина стенок, мм	Давление воздуха, кгс/см ²	Размер зерен, мм
До 1,0	2—5	0,15—0,3
До 2,5	4—5	0,3—0,5
До 5,0	4—6	0,5—0,8
Св. 5,0	4—6	0,8—1,0

Механическое шлифование и полирование. В процессе нанесения гальванопокрытий дефекты поверхности не только сохраняются, но и становятся более рельефными, особенно на макровыступах. Поэтому перед нанесением гальванопокрытий большинство деталей шлифуют и полируют.

Круги для предварительного шлифования изготавливают из дерева, облицованного по рабочей поверхности кожей или войлоком. Применяют и прошитые бязевые круги. Для окончательного (более тонкого) шлифования применяют хлопчатобумажную ткань, нарезанную в форме дисков (по 200—300 дисков на один круг) и спрессованных в пакет до необходимой толщины на валу полировального станка.

Для нанесения абразива (скрепления зерен) на шлифовальные круги используют высококачественный клей, свободный от бактерий, уменьшающих его прочность. Новые круги необходимо проклеивать с лицевой и боковых сторон. Накатка абразива на круги осу-

ществляется на специальной установке, снабженной желобом для абразива и приводом для вращения кругов.

Для шлифования и полирования обычно используют следующие абразивные материалы: карбид кремния, корунд, наждак, кварц, кремнезем, окись хрома и т. д. При выборе абразивного круга руководствуются следующими требованиями: чем тверже обрабатываемый материал, тем мягче должен быть круг; чем больше площадь соприкосновения круга с деталью, тем мягче должен быть круг. Обдирочное шлифование должно производиться более твердыми кругами; чем больше скорость вращения круга, тем мягче должен быть круг.

При шлифовании стальных деталей (отливки, поковки, штамповки и др.) применяют абразив зернистостью № 5, 10, 16, 25; для деталей из латуни, алюминиевых и цинковых сплавов — № 3, 5, 8. С увеличением частоты вращения круга снижаются параметры шероховатости. Так, при частоте вращения 1500 об/мин достигают $Rz = 20$ мкм, а при 1800 об/мин — $Rz = 25$. Согласно ГОСТ 3647—71 абразивные материалы делят на три группы: шлифзерно (номер зернистости 16, 20, 32, 100 и др.); шлифпорошки (№ 3, 4, 5, 6, 12); микропорошки (M5, M10, M28 и др.).

При шлифовании достигается шероховатость, соответствующая $Rz = 25$ — 0,160 мкм по ГОСТ 2789—73, а при полировании — $Rz = 0,1$ мкм. Наряду с шлифовальными кругами используют абразивные ленты. Скорость движения лент при шлифовании легких металлов 45—50 м/с, стальных деталей — 15—20 м/с, а титановых — 10—15 м/с. Давление на ленте при обработке перечисленных металлов должно находиться в пределах от 0,4 кгс/см² до 2 кгс/см².

Полировальные круги изготавливают из муслиновых дисков, сшитых в секции и закрепленных на валу с помощью шайб. Частота вращения полировальных кругов 1500 об/мин. Большая скорость приводит к потерям

пасты. Для полирования деталей точных инструментов применяют пасты алмазные по стандарту СЭВ 206-75. Их готовят из природных или синтетических алмазов зернистостью от 60/40 до 1/0 марок АМ и АСМ.

Пасту ПХВ (типа ГОИ) по ТУ 6-18-176-75 применяют для доводки и полирования изделий из черных и цветных металлов в приборостроении, ее состав (массовые доли в %):

Оксид хрома	65-75
Органическая основа	25-35

В качестве органической основы используют стеариновую кислоту по ГОСТ 6484-64. Иногда в состав полировочных паст вводят силикат, олеиновую кислоту, керосин или другие добавки. Полирующая способность паст типа ГОИ 0,07-0,40 мг/(мин·см²).

В большинстве случаев шлифование и полирование осуществляют на универсальных шлифовально-полировальных или ленточно-полировальных станках. Во многих отраслях промышленности изделия цилиндрической формы (трубы, стержни, ролики и др.) обрабатывают на автоматических поточных линиях.

Иногда детали полируют в барабанах (галтовка). В этом случае детали загружают в барабан с абразивом (электрокорунд, шлифпорошок и др.) на 50-60% объема барабана. При этом соотношение деталей и полировочного материала должно быть 1:3-1:5. Размеры абразива следует выбирать в соответствии с размерами и формой обрабатываемых деталей. Барабан с абразивом и деталями опускают в ванну с мыльным раствором (мыло 2-5 г/л) и обрабатывают в ней (при вращении барабана) при $35 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2-8 ч. Уровень раствора должен быть на 25-30 мм выше уровня обрабатываемых деталей.

Раствор в ванне необходимо заменять новым через каждые 24 ч непрерывной работы. Частота вращения барабана должна составлять 30 об/мин.

Вместо корунда для более чистого полирования применяют стальные или стеклянные шарики.

ДЕТАЛИ ИЗ СТАЛЕЙ

Стальные детали, имеющие жировые загрязнения, окалину или ржавчину, сначала обезжиривают в трихлорэтилене при $65 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3-5 мин или во фреоне $20 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1-2 мин. Для стабилизации трихлорэтилена вводят 0,01 г/л уротропина. Детали без жировых загрязнений обрабатывают в растворе, содержащем препарат МЛ-251 30-50 г/л. При $75 \pm 5^\circ\text{C}$ время выдержки 5-15 мин. Раствор необходимо перемешивать очищенным сжатым воздухом. Затем детали промывают в горячей воде (температура $80 \pm 10^\circ\text{C}$, время 1 мин) и обезжиривают химическим или электрохимическим способом. В первом случае используют следующий состав (в г/л):

Натр едкий	5-15
Тринатрийфосфат	15-35
Сода кальцинированная	15-35
Синтанол ДС-10	3-5

Температура $60-80^\circ\text{C}$, время выдержки 3-20 мин.

Во втором случае применяют состав (в г/л):

Натр едкий	20-40
Сода кальцинированная	20-40
Тринатрийфосфат	20-40

Температура раствора $60-80^\circ\text{C}$, напряжение 6-12 В; $i_a = 2 \div 10 \text{ А/дм}^2$.

После химического или электрохимического обезжиривания детали промывают последовательно в горячей и холодной проточных водах и травят в растворе (в г/л):

Кислота серная	80-100
Натрий хлористый	150-200
Катапин К-И-1	3-5

Температура раствора $60-70^\circ\text{C}$, время выдержки устанавливают в зависимости от толщины слоя окалины.

После травления детали промывают в проточной холодной воде и погружают в раствор для снятия травильного шлама (в г/л):

Кислота азотная	70-80
Кислота серная	80-100

Температура $15-35^\circ\text{C}$, время выдержки 1-5 с.

Далее детали последовательно промывают в проточной горячей и холодной воде, активируют в растворе H_2SO_4 (50-100 г/л) при комнатной температуре в течение 15-60 с, снова промывают в холодной проточной воде. Детали-полуфабрикаты, требующие через определенный срок хранения дальнейшей механической доработки, следует обрабатывать в течение 2 мин при $15-30^\circ\text{C}$ в пассивирующем растворе, содержащем 50-150 г/л натрия азотистокислого, с последующей сушкой сжатым воздухом.

Подготовка под гальванические покрытия стальных деталей, обработанных резанием или имеющих точные размеры, проходит несколько иначе. После обезжиривания их не травят, а активируют и промывают в воде.

За рубежом ржавчину со стальных деталей удаляют в растворах (в г/л):

NaOH	40-60
Na_2CO_3	15-25
Na_3PO_4	15-25
Глюконат	15-20

Температура $90-95^\circ\text{C}$, время выдержки 3-8 мин.

NaOH	50-250
Глюконат	30-80

Температура $80-90^\circ\text{C}$, $i_k = 20 \div 30 \text{ А/дм}^2$, время выдержки 5-10 с.

Поверхность деталей из коррозионно-стойких сталей готовят под гальванические покрытия следующим образом. Масло и другие жировые загрязнения удаляют мягкой салфеткой, смоченной в ацетоне или трихлорэтилене, а также в ультразвуковой ванне с применением этих растворителей. Цвета побежалости

удаляют щетками из коррозионно-стойкой стали или абразивом, не содержащим железа. Если такая обработка неприемлема, то используют электрохимическое травление в 55-85%-ном растворе H_3PO_4 на аноде (катод - медь, $i_a = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$, температура раствора $15-25^\circ\text{C}$). Частицы железа, случайно внедрившиеся в поверхность деталей, удаляют травлением в 10-40%-ном растворе HNO_3 при $50-60^\circ\text{C}$ в течение 15-30 мин. Для хорошо полируемых деталей лучше применять 15-20%-ный раствор HNO_3 , содержащий 4-6% бихромата натрия. Температура $40-50^\circ\text{C}$, время выдержки 10-30 мин.

Электрополирование углеродистых и коррозионно-стойких сталей ведут в растворе следующего состава (массовые доли в %):

Кислота ортофосфорная (1,6)	0,5-0,8
Кислота серная (1,84)	0,1-0,2
Ангидрид хромовый	0,04-0,06
Вода	0,05-0,25

Температура $75 \pm 5^\circ\text{C}$, $i_a = 35 \div 80 \text{ А/дм}^2$, время выдержки 3-10 мин.

Для коррозионно-стойких сталей типа 12Х18Н9Т и 15Х25Т используют раствор (объемные доли в %):

Ледяная уксусная кислота	0,55
Серная кислота	0,30
Вода	0,15

Температура $75-85^\circ\text{C}$, $i_a = 8 \div 60 \text{ А/дм}^2$.

Для электрополирования сталей типа 12Х17 применяют раствор (объемные доли в %):

Фосфорная кислота	0,56
Хромовая кислота	0,12
Вода	0,32

Температура $50-80^\circ\text{C}$, $i_a = 10 \div 25 \text{ А/дм}^2$.

В процессе электрополирования происходит съем металла до 10-20 мкм. С целью увеличения скорости электрополирования и уменьшения съема металла в растворы добавляют сульфат (до 10 г/л), пеногаситель ПМС-200

и другие поверхностно-активные вещества (ПАВ) до 0,5 г/л.

Нелегированные стали не требуют особой подготовки. При подготовке под покрытия низколегированных сталей следует иметь в виду, что при наличии хрома и никеля повышается склонность к пассивированию. Поэтому необходимо дополнительно активировать поверхность.

Прочностные характеристики закаленных и высокопрочных сталей ухудшаются ввиду наводороживания при нанесении гальванопокрытий, поэтому все процессы следует вести так, чтобы образовалось возможно меньше водорода, а после покрытия детали необходимо подвергать обезводороживанию. Загрязнения (окалина, масло и т. д.) с таких сталей удаляют механическим путем. Если травление их неизбежно, то оно должно быть кратковременным и вестись в 10%-ном растворе HCl.

Пружинные стали не следует подвергать травлению.

Азотированные стали плохо покрываются цинком, так как у них плохой контакт с катодом из-за азотированного слоя, поэтому их перед цинкованием необходимо предварительно кадмировать.

На коррозионно-стойкие стали гальванопокрытия наносят не только с целью повышения их коррозионной стойкости, но и для получения свойств, которыми они не обладают (высокие электропроводность и теплопроводность достигаются за счет серебрения, магнитно-стрикционные свойства за счет кобальтирования и т. д.). Пассивная пленка на поверхности таких сталей препятствует качественному сцеплению покрытия. Эти стали необходимо активировать путем погружения в разбавленные кислоты, после чего детали быстро промывают в воде. Для активирования применяют 20–25%-ный раствор H_2SO_4 при 65–80°C в течение 1 мин после начала газовой выделения ($i_k = 0,3 \div 0,6$ А/дм², анод —

свинец). Известно активирование с одновременным осаждением никеля в электролите:

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (г/л): 200–250
HCl (1,19) мл/л 70–85

Температура электролита 15–25°C, $i_k = 2 \div 3$ А/дм², время 3–5 мин, аноды — никель. Далее — обычное никелирование без промывки.

При непосредственном хромировании легированных сталей, их сначала подвергают активированию в растворе HCl (50% по объему) в течение 20–60 с при комнатной температуре. После промывки в холодной воде и электрохимического травления на аноде в хромовом электролите ($i_a = 10 \div 15$ А/дм² в течение 10–30 с) их сразу же хромируют в обычном электролите.

Чугунные отливки перед гальванопокрытием необходимо очистить стальной дробью или песком. В некоторых случаях детали подвергают сначала щелочной очистке на аноде (1–2 мин при $i_a = 5 \div 15$ А/дм²), а затем погружают в 5–10%-ную плавиковую кислоту. После этого детали можно никелировать или хромировать.

Алюминий и его сплавы

В органических растворителях алюминий и его сплавы обезжиривают так же, как стальные детали. Химическое обезжиривание ведут в растворе (в г/л):

Сода кальцинированная 30–50
Тринатрийфосфат 30–50
Сульфенол 0,3–0,5

Температура раствора 60–70°C, время выдержки 5–30 с. Допускается замена сульфенола другими ПАВ. После промывки в горячей и холодной проточной воде детали подвергают травлению.

Детали, изготовленные из деформируемых алюминиевых сплавов, следует травить в составе, содержащем едкого

натра 50–100 г/л при температуре 60–80°C в течение 30–60 с.

Детали из литейных сплавов типа АЛ12 и АЛ19 необходимо травить в растворе гидроокиси кальция (4–5 г/л) при 60–80°C в течение 10–15 мин.

Детали с точечной контактной сваркой и негерметизированным швом перед анодированием следует обработать в растворе (в г/л):

Кислота ортофосфорная 80–100
Калий кремнефтористый 4–6

Температура раствора 15–25°C, время выдержки 5–10 мин.

Детали с точными размерами травят в растворе серной кислоты (240–280 г/л) при 60–70°C в течение 2–3 мин.

После травления и соответствующей промывки в теплой и холодной проточной воде детали из деформируемых сплавов осветляют в растворе HNO_3 (300–400 г/л) при 20°C в течение 0,1–1,0 мин. Детали из литейных сплавов обрабатывают в растворе, состоящем из кислоты азотной (1,41) и кислоты фтористоводородной (1,1–1,15) в соотношении 3:1; температура $20 \pm 5^\circ C$ время выдержки 0,1–0,5 мин. Затем детали промывают последовательно в холодной и горячей воде.

Алюминиевые сплавы, содержащие медь и кремний, после травления необходимо осветлять в смеси азотной и плавиковой кислот (50%) в соотношении 1:1 (температура 20°C, время выдержки 5–10 с). Для этих сплавов перед нанесением гальванопокрытий необходима двойная обработка в цинковом растворе.

Чрезвычайно затруднена подготовка поверхности силуминов, так как после обычной обработки в кислотах и щелочах на поверхности остается пленка, содержащая кремний, удаляемая только в сильноокислых фторидных растворах.

При непосредственном хромировании алюминиевые детали следует обезжиривать в растворе Na_2CO_3 и

Na_3PO_4 (1:1) при $t = 70 \div 80^\circ C$ и травить в смеси кислот 75% $HNO_3 + 25\% HCl$ в течение 5–15 с.

К подготовительным операциям можно отнести анодирование алюминиевых деталей в электролите, содержащем (в объемных долях) по 0,15–0,2 H_3PO_4 и H_2SO_4 .

Температура электролита 35–40°C; $i_a = 2,5 \div 3,5$ А/дм², время выдержки 5–10 мин. После этого детали меднят в пиррофосфатном электролите и никелируют или хромируют.

Цементация поверхности алюминиевых сплавов цинком, кадмием, оловом или ртутью является одним из эффективных методов подготовки деталей под гальванопокрытия. Для цементации цинком детали погружают при 15–25°C на 15–30 с в раствор, содержащий (в г/л):

ZnO 70–100
NaOH 450–500

На образовавшуюся пленку цинка толщиной 0,05 мкм затем осаждают медь из электролита (в г/л):

CuCN 40–45
NaCN (общий) 50–55
 Na_2CO_3 30–40
NaCN (свободный) 5–7
Сегневова соль 60–70

Температура комнатная, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм².

Однако наиболее эффективным, хотя и дорогостоящим методом является нанесение на алюминиевые детали подслоя химического никеля из кислых растворов. Качество никелевого подслоя контролируется погружением деталей в 20%-ный раствор NaOH. После 1 ч выдержки на деталях не должно быть следов коррозии алюминия.

Детали, изготовленные из алюминиевого сплава В95, сначала обезжиривают химически в растворе (г/л):

Натрий углекислый 10–15
Натрий ортофосфорнокислый 10–15
ОП-7 15–20

Температура раствора 60–70°C, время выдержки 5–10 мин.

После промывки в горячей и холодной проточной воде их осветляют в 50%-ном растворе HNO_3 и промывают в холодной воде. Затем детали подвергают двукратной обработке в цинкатном растворе.

БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Подготовка деталей ведется следующим образом. Сначала их обрабатывают абразивом, затем погружают в 10–15%-ный раствор H_2SO_4 на 5–10 с и на 2–5 мин в раствор NaOH (450–500 г/л) и ZnO (100–150 г/л). После промывки в холодной воде цинк стравливают в 30–35%-ном растворе HNO_3 и опять промывают в холодной воде. Затем детали снова подвергают цинкатной обработке и ударному меднению в электролите (в г/л):

$\text{NaCu}(\text{CN})_2$	35–40
NaCN (свободный)	3–5
Na_2CO_3	7–10

В первую минуту $i_k = 2,5 \div 3 \text{ А/дм}^2$ и в последующие 10 мин $i_k = 1,0 \div 1,5 \text{ А/дм}^2$. Детали загружают под ток.

В большинстве случаев детали из бериллия обезжиривают в органических растворителях, а затем в щелочи. Для травления бериллия используют щелочи или кислоты, а для активирования — 1%-ный (по массе) раствор H_2SO_4 ; температура комнатная, время выдержки 15–30 с.

С целью улучшения сцепления необходимо отжиг бериллиевых деталей в аргоне или обработка в вакууме. Но следует учитывать диффузию металлов внутрь бериллия и его сплавов. Зона диффузии для никелевого покрытия становится заметной после 18-часового нагрева при 350–400°C, а для железных — при 500–550°C. Поэтому последние рекомендуются в качестве покрытий при работе бериллия при повышенных температурах.

МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Детали из меди и ее сплавов, как и стальные, обезжиривают в органических растворителях или электрохимически. Затем их обрабатывают в щелочном растворе следующего состава (в г/л):

Натр едкий	400–600
Натрий азотиокислый	100–200

Температура раствора 140–150°C, время выдержки 20–40 мин. Далее следует промывка в горячей и холодной проточной воде и обработка в концентрированной соляной кислоте (1,19) при 20–30°C в течение 30–60 с. Осветляют детали в хроматном растворе, содержащем по 30–40 г/л хромового ангидрида и серной кислоты. Температура раствора 20–30°C, время выдержки 5–15 с. Промытые в холодной проточной воде детали загружают в ванну химического травления. Составы (в г/л):

I. Кислота азотная (1,41)	1 л
Кислота серная (1,84)	1 л
Хлористый натрий	5–10

Температура раствора $20 \pm 5^\circ\text{C}$, время выдержки 5–15 с.

II. Кислота серная	750–850
Кислота азотная	50–70
Кислота соляная	0,8–1,2

Температура раствора 20–30°C, время выдержки 15–30 с.

III. Кислота уксусная	260–265
Кислота ортофосфорная	830–850
Перекись водорода	90–100

Температура раствора 20–25°C, время выдержки < 1,5 мин.

IV. Натрий азотиокислый	600–800
Кислота серная	800–900

Температура раствора 15–25°C, время выдержки 15–30 с.

Составы II и III следует применять для получения полублестящих поверхностей. Состав III обычно используют

для травления сборочных единиц, палянных мягкими припоями. После химического травления детали промывают в холодной проточной воде, активируют в растворе HCl (50–100) и H_2SO_4 (50–100 г/л) при 20–25°C в течение 15–30 с, затем промывают в холодной проточной воде и наносят гальванопокрытия. Детали, не подвергающиеся дальнейшему покрытию, промывают в горячей воде, сушат очищенным сжатым воздухом и поддают на контроль внешнего вида.

Хорошие результаты получают при травлении меди в растворе KNO_3 (200–250 г/л) с небольшими добавками уксусной кислоты (до $\text{pH} = 2 \div 3$) при 20–30°C и $i_k = 10 \div 30 \text{ А/дм}^2$.

Для химического травления используют раствор FeCl_3 (200–250 г/л) и HCl (200–250 мл). За 4 ч в нем удаляется слой меди толщиной < 70 мкм. Для предотвращения перетравливания поверхности в этот раствор вводят тиомочевину, а для ускорения травления — буру или гексамин. Широкое применение нашел следующий раствор (в г/л):

FeCl_3 (безводное)	375–400
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70–85
KCl	60–100
HCl	50–100
или	
KCl	100–150

Плотность такого раствора составляет 1,32–1,34. Из раствора медь регенерируют электрохимически на катоде. При этом протекает нежелательная реакция восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Латунные детали, прошедшие алмазное точение перед никелированием и хромированием, особенно после обезжиривания в органических растворителях, подвергают катодной очистке в растворе NaOH (50–100 г/л) при комнатной температуре, время выдержки < 2 мин, $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$, аноды — нержавеющая сталь. Затем детали активируют в 10%-ном растворе (по

массе) KCN при 20–30°C, время выдержки 1–3 мин, и никелируют.

Латуни, содержащие свинец, при щелочном травлении покрываются нерастворимыми солями свинца, отрицательно влияющими на качество сцепления гальванопокрытий с латунью. Для устранения этого явления их травят в концентрированной борфтористоводородной кислоте или плавиковой (разбавленной), а также предварительно меднят в цианистых электролитах.

Оловянные бронзы обрабатывают аналогично меди. Однако их не следует травить или покрывать в цианистых щелочных электролитах, так как при этом возникает опасность образования двуокиси олова, которая не растворяется и препятствует сцеплению бронз с гальванопокрытиями. Детали, отлитые из меди и ее сплавов, имеют много пор, поэтому во избежание пузырения и отслаивания покрытий их необходимо после каждой операции подвергать тщательной промывке с нейтрализацией в кислотах или щелочах в зависимости от предыдущей операции.

НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

Пермаллой обезжиривают в трихлорэтилене, затем электрохимически в растворе (в г/л):

Щелочь	10–20
Сода кальцинированная	20–30
Тринатрийфосфат	30–50
Стекло натриевое жидкое	3–5

Температура раствора 70–90°C, $i_a = 2 \div 10 \text{ А/дм}^2$, время выдержки на катоде 2–3 мин и на аноде 1–2 мин. После этого детали промывают в горячей и холодной проточной воде и травят в концентрированном растворе соляной кислоты (1,19) при 50–60°C в течение 1–3 мин. Детали, промытые в проточной воде, предварительно никелируют в растворе никеля хлористого (200–220 г/л) и HCl (150–170 г/л) при 50–60°C и $i_k = 2 \div 5 \text{ А/дм}^2$

в течение 3–5 мин. Ток включают через 10 мин после загрузки деталей. Магнитно-прецизионные никелевые сплавы типа 29НК, 50Н, 45НП, выпускаемые по ГОСТ 10160–75 или ГОСТ 10994–74 обезжиривают сначала в трихлорэтилене, затем электрохимически в растворе следующего состава (в г/л):

Сода кальцинированная	10–20
Тринатрийфосфат	20–30
Стекло натриевое жидкое	3–5

Температура раствора 70–90°C, $i_a = 2 \div 5$ А/дм², время выдержки 3–5 мин. После соответствующей промывки детали декапируют в растворе HCl (50–100 г/л) или H₂SO₄ (50–100 г/л) при 15–25°C в течение 15–30 с. Промытые в проточной воде детали меднят.

Легкие наклепы и более тонкие окисные пленки удаляют в кислотах с дальнейшим применением щеток или плазмы. Обезжиривание проводят так же, как и в случае стальных деталей. Активирование ведут в 25%-ном (по массе) растворе H₂SO₄ при $i_a = 1,5 \div 2,5$ А/дм² в течение 5–10 мин; после чего катодная обработка 1–3 мин при $i_k = 20 \div 25$ А/дм².

Нейзильбер с незначительным содержанием никеля активируют при комнатной температуре на катоде и $U = 6$ В в течение 15–30 с в растворе, содержащем 100–150 г/л NaCN. При большем содержании никеля в сплаве вместо активирования проводят промежуточное латунирование или серебрение. Для этой цели применяют электролиты с низким содержанием металла и высоким содержанием циана или кислоты. Обычно никель и его сплавы активируют в следующем растворе (в г/л):

HCl	50–200
NaCl	5–10
Cu (в виде металла)	30–35

Нихромовые и хроможелезные сплавы, впаляемые в стекло, подвергают

предварительному меднению или никелированию. Нейзильбер перед серебрением в цианистом электролите следует амальгамировать в растворе (в г/л):

Хлористая ртуть	5–7
Хлористый аммоний	3–5
NaCN	50–60

После амальгамирования детали быстро и тщательно промывают и переносят в ванну для серебрения.

МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Сначала детали очищают в растворе, содержащем препарат МЛ-5 или МЛ-52 (30–50 г/л) или моющее средство ТМС-31 (50–80 г/л) при температуре 70–80°C в течение 3–5 мин. Затем детали промывают в горячей проточной воде и обезжиривают при 70–80°C в течение 3–5 мин в растворе, содержащем NaOH (200–250 г/л). После этого их снова промывают в горячей и холодной проточной воде и обрабатывают в растворе хромового ангидрида (150–250 г/л) при 15–25°C в течение 0,5–2 мин. После промывки в холодной воде снова травят в растворе NaOH (200–250 г/л). Промытые в горячей и холодной воде детали обезжиривают в спирте этиловом (техническом) при 15–25°C в течение 0,1–0,3 мин и травят при 15–25°C в течение 0,5–1,0 мин в растворе кислоты ортофосфорной (1,7) (300–375 мл), и спирта этилового технического (550–625 мл), плотность раствора при 20°C должна быть 1,25.

Обработанные таким образом детали травят при 60–70°C в течение 1–2 мин в растворе натрия пирогосфорнокислого (25–30 г/л) и натрия углекислого (1,5–2 г/л) и подвергают контактному цинкованию в электролите следующего состава (в г/л):

Цинк сернокислый	40–50
Натрий пирогосфорнокислый	200–250
Калий фтористый	8–10
Натрий углекислый	3–5

Температура раствора 80–90°C, $i_k = 0,4$ А/дм², время выдержки 2–5 мин; pH = 10,2 ÷ 10,4. Пропускная способность раствора ~ 40–60 дм²/л. Ток следует включать через 10 с после загрузки деталей. После этого детали меднят в цианистом электролите.

В электролит контактного цинкования рекомендуется вводить добавки LiF (3–5 г/л) и Na₂CO₃ (5–10 г/л). Они обеспечивают надежную адгезию цинкового покрытия с магнием.

Вместо контактного цинкования магниевые детали подвергают обработке в хроматно-азотнокислом растворе. При этом поверхность приобретает микрошероховатость. На такую поверхность необходимо осаждать подслои никеля из кислого фторидного электролита.

Травление производят в две стадии. Детали погружают в раствор, содержащий 120 г/л CrO₃ и 110 мл/л 70%-ной азотной кислоты (выдержка 0,5–2 мин). Сплавы магния, не содержащие алюминия, можно травить в более разбавленном растворе (60 г/л CrO₃ и 90 мл/л HNO₃). После травления детали промывают и обрабатывают в течение 10 мин в растворе 70%-ной фтористой кислоты (220 мл/л). При этом поверхность покрывается защитной пленкой фторида магния. Обе стадии травления проходят при 20°C.

Для травления магния с целью очистки от окислов применяют фосфорную кислоту или хроматно-нитратные растворы (в г/л):

Ангидрид хромовый	150–180
Железо азотнокислосое	30–40
Фторид калия	5–7

Температура комнатная, время выдержки 15–20 с.

Уксусная кислота (ледяная)	280–300
Азотнокислый натрий	80–100

Температура комнатная, время выдержки 1–2 мин. Активирование (удаление следов травильного раствора) следует вести непосредственно перед

цинкованием при 20–30°C в течение 1–2 мин в растворе, состоящем из 180–200 мл/л 85%-ной фосфорной кислоты и 100–120 г/л NH₄HF₂. На цинковый подслои наносят подслои меди из цианистого электролита, а на травленные детали — подслои никеля из фторидных электролитов. Для химического никелирования используют раствор (в г/л):

2NiCO ₃ · 3Ni(OH) ₂ · 4H ₂ O	10–15
70%-ная фтористая кислота	5–10 мл/л
Кислота лимонная	5
NH ₄ HF ₂	7–10
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	20–30
NH ₄ OH (30%-ная)	25–30

Температура 75–85°C, pH = 4,5 ÷ 6,8, скорость осаждения ~ 20 мкм/ч.

Коррозионную стойкость никеливого покрытия можно повысить за счет пассивирования в растворе CrO₃ (2–5 г/л) или Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O (120–150 г/л) при температуре 90–100°C в течение 5–10 мин.

Жир и полировочные пасты с деталей удаляют паром или в щелочных растворах. Травление литых деталей ведут в растворе следующего состава (в мл):

Хромовая кислота	230–250
HNO ₃ (70%-ная)	20–25
HF (60%-ная)	7–10

Воды долить до объема 1 л. Температура раствора 20–30°C, время выдержки 1–5 мин; за 1 мин снимается слой толщиной 10–15 мкм.

При удалении покрытий с магния и его сплавов необходимо следить за тем, чтобы поверхность основного металла не была перетравлена. Медь следует удалять в горячем растворе полисульфида натрия с последующей обработкой в растворе цианидов. Для удаления никеля применяют раствор, содержащий 15–25% (по массе) плавиковой кислоты и 2–5% азотистонариевой соли. При этом детали заweighивают на анод $U = 4 \div 6$ В, катод — из графита или свинца.

Подвесные приспособления при обработке магния делают из того же металла или сплава, что и детали. Такие приспособления изолируют органическими покрытиями (кроме мест контактирования). Для хромирования такие подвески следует меднить, так как при больших значениях i_k они не обеспечивают электрического контакта.

ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

При наличии на поверхности деталей жировых загрязнений, смазочно-охлаждающих жидкостей, полировочных паст их обезжиривают в трихлорэтилене или фреоне-113. Химическое обезжиривание ведут в растворе (в г/л):

Натр едкий	10–20
Сода кальцинированная	20–30
Тринатрийфосфат	30–50
Стекло натриевое жидкое	3–5
Препарат ОС-20	0,5–1,0

Температура раствора 70–90°C, время выдержки 15–30°C.

После промывки в проточной воде с деталей снимают окалину в растворе натра едкого (400–600 г/л) и натрия азотнокислого (100–200 г/л) при 140 ± 5°C в течение 10–40 с. Затем их промывают в горячей и холодной проточной воде и химически наносят гидридную пленку в растворе соляной кислоты (1,19) при 20–30°C в течение 1–2 ч или серной кислоты (700–1100 г/л) и NaCl (30–40 г/л) при 70–80°C в течение 1–5 мин. Второй состав рекомендуется для деталей с паяными и сварными соединениями. Затем детали промывают в проточной воде, травят в смеси плавиковой (185–200 г/л) и азотной (10–15 г/л) кислот при 15–25°C в течение 15–20 с, промывают в проточной воде и освещают в растворе HNO₃ (350–400 г/л) и HF (20–30 г/л) при 15–25°C в течение 15–30 с. Затем детали промывают в проточной воде, этиленгликоле при 15–25°C в течение 5–10 с и подвер-

гают последовательно двум обработкам при 15–25°C в течение 1–2 мин в растворе, содержащем цинк металлический (50 г/л) и HF (200 мл). Пленки цинка удаляют в растворе HNO₃ (400–500 г/л) в течение 15–30 с и после соответствующей промывки детали вновь обрабатывают в том же растворе. После этого поверхность деталей активируют в растворе (г/л):

Никель хлористый	200–220
HCl	140–150
Аммоний фтористый	20–40

Температура раствора 15–25°C, время выдержки 1–5 с.

Подобно алюминию титан обычно покрыт пассивной пленкой, состоящей из окиси титана. Электрохимические методы подготовки титана непригодны, так как при катодной происходит наводороживание, а при анодной — пассивирование его поверхности. Иногда применяют обезжиривание титана в четыреххлористом углеороде с последующей протиркой порошком пемзы, смоченным в растворе, содержащем NaOH (50 г/л) и Na₂CO₃ (50 г/л). После этого травление ведут в соляной кислоте (1,18) при 20–30°C в течение 2–3 ч. Уменьшение толщины составляет 12 мкм. Добавка хлорплатиновой кислоты (0,05 г/л) значительно улучшает травление и обеспечивает прочное сцепление покрытия.

Во избежание образования на поверхности детали нерастворимых соединений травленный титан быстро переносят в 5%-ный водный раствор селитровой соли. Для каждой партии деталей следует готовить новый раствор. Затем детали меднят в тартратном электролите (в г/л):

Медь сернокислая	60
KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	160
NaOH	50

Образцы или детали загружают в ванну при $i_k = 0,4 \div 0,5$ А/дм² и выдерживают в течение 3–5 мин.

С целью увеличения прочности сцепления покрытия детали термически обрабатывают при 450°C в течение 1 ч. Образование защитной пленки гидрида титана осуществляют и погружением деталей на 15–30 с в 40%-ный раствор H₂SO₄. Для улучшения адгезии некоторые детали рекомендуется термически обрабатывать при 900°C в атмосфере водорода.

МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Подготовка молибдена к покрытию аналогична подготовке других металлов. После гальванопокрытия следует вести отжиг при 700–800°C в вакууме для увеличения адгезии и блеска и травление в щелочном растворе (г/л):

K ₃ Fe(CN) ₆	250–300
KOH	100–150
H ₂ O	550–650

Для травления можно применять смеси кислот (массовые доли в %)

HNO ₃ (1,43)	5–8
H ₂ SO ₄ (1,84)	5–7
H ₂ O	85–90

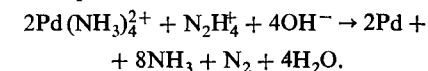
Для анодного травления или полирования используют фосфорную кислоту, серную кислоту или NaOH (температура 25–40°C i_a до 150 А/дм²). После травления детали отжигают в среде водорода при 1100–1400°C, повышая этим разрывное усилие и снижая шероховатость поверхности.

Молибденовые детали перед гальванопокрытием рекомендуется покрывать никелем. Вначале детали катодно обезжиривают в 15%-ном растворе NaOH при 15–25°C, $i_k = 20 \div 30$ А/дм².

Для обеспечения надежной адгезии на детали из вольфрама перед гальванопокрытиями наносят палладий из раствора (в г/л):

Pd(NH ₃) ₄ · Cl ₂	4–4,5
Аммиак (концентрированный), мл/л	350–400
Трилон	30–35
Гидразинсульфат	0,3–0,5

Сначала берут хлористый палладий и переводят его в аммиачный комплекс в 25%-ном растворе аммиака. Полученное при этом бледно-желтое растворимое соединение Pd(NH₃)₄Cl₂ вводят в ванну, а восстановитель в виде децимолярного раствора гидразинсульфата добавляют непосредственно перед погружением деталей. Химический палладий осаждается в результате реакции



Длительность палладиования при 70°C составляет ~ 15 мин. Минимальная толщина равна ~ 0,8 мкм, а максимальная (за 6–8 циклов) ~ 10–15 мкм. На палладий можно осаждают медь, никель или серебро в зависимости от условий эксплуатации. Перед палладиованием детали следует обезжиривать в растворе Na₂CO₃ (30–40 г/л) и Na₃PO₄ (30–40 г/л); температура 60–70°C, $i_a = 3 \div 5$ А/дм². Травление ведут в растворе K₃Fe(CN)₆ (100–120 г/л) и KOH = (100–120 г/л) при 60–80°C в течение 15–20 мин.

Однако палладиевое покрытие является только подслоем и не защищает вольфрам от газовой коррозии. Продукт окисления вольфрама — рыхлая окись WO₃ желто-зеленого цвета, которая образуется при 700°C — разрывает палладиевое покрытие из-за проникновения кислорода к основе. Поэтому на слой палладия наносят слой никеля из сернокислых электролитов толщиной 70–100 мкм, который может защищать вольфрам при 850°C в течение 30 ч.

ЦИНК И ЕГО СПЛАВЫ

Для большинства металлов и сплавов (в том числе и для цинка и его сплавов) применяется следующая подготовка: предварительное обезжиривание, промежуточное обезжиривание в щелочной среде, электрохимическое

обезжиривание (удаление твердых частиц и загрязнений, имеющих адгезию к подложке), легкое активирование.

При предварительном обезжиривании удаляется основная часть загрязнений (масел и полировочных составов) и понижается вязкость восков и толстых слоев смазки, что обеспечивает более эффективное их удаление на последующих стадиях. Предварительное обезжиривание ведут с применением холодного растворителя, паровой фазы, струи эмульсий или щелочных растворов. Для обезжиривания на холоде используют спирты или хлорсодержащие растворители, но они малоэффективны для удаления омыляемых и нерастворимых в них соединений. Для обезжиривания в паровой фазе применяют трихлорэтилен, реже фреон. После погружения в нагретый или кипящий растворитель детали подвергают обработке в парах растворителя.

Электрохимическое полирование цинка ведут на аноде в щелочной ванне при $20-30^\circ\text{C}$ и $i_a = 20 \div 30 \text{ А/дм}^2$, а катоды используют из окисленной стали. За 1 мин удаляется слой цинка толщиной 5–7 мкм. После промывки, активирования в 0,5%-ном растворе H_2SO_4 и промывки на детали наносят медь. Хорошая подготовка поверхности достигается методом виброполирования с использованием абразивов, вкрапленных в кусочек пластмасс. За 1 ч таким способом удаляют слой металла толщиной 2–5 мкм. Детали вращаются в среде абразива со скоростью 12 м/с.

Затем детали электролитически обезжиривают, активируют в кислом растворе и меднят в две стадии. Сначала в растворе, содержащем пирофосфат калия (200–250 г/л), пирофосфат меди (25–30 г/л), цитрат калия (20–25 г/л); $\text{pH} = 8 \div 8,5$, температура $20-30^\circ\text{C}$, $i_k = 3 \div 4 \text{ А/дм}^2$, скорость осаждения 1 мкм/мин. Затем в растворе сульфата меди (200–250 г/л) и H_2SO_4 (50–70 г/л), $i_k = 4 \div 7 \text{ А/дм}^2$, скорость осаждения $\sim 0,5 \text{ мкм/мин}$.

Наилучшая коррозионная стойкость цинка и его сплавов достигается при нанесении двухслойного никеля (полублестящий + блестящий). Незащищенные детали из литейных цинковых сплавов следует меднить, никелировать и хромировать. При этом поверхность отлитых деталей не должна содержать пор и мелких раковин, так как последние приводят к плохому сцеплению покрытия с основой.

Масляные пленки и загрязнения следует удалять в щелочных растворах с $\text{pH} = 9 \div 11$. Для обезжиривания широко применяют следующий раствор (в г/л):

Тринатрийфосфат	5–10
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5–10
Na_2CO_3	5–10
ОП-7	1–2

Температура $60-80^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$.

Отлитые детали подвергают электрохимическому обезжириванию в растворе тринатрийфосфата (40–50 г/л) при $75-85^\circ\text{C}$, $i_k = 5 \div 10 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 10$. При этом выдержка деталей на катоде должна быть в 4–6 раз больше анодной, а общее время обезжиривания составляет 15–25 с.

Затем детали промывают и активируют в кислом растворе. Меднение таких деталей обычно ведут в электролите (в г/л):

Cu (в виде металла)	10–15
$\text{Cu}(\text{CN})_2$	15–20
NaCN (свободный)	7–10

Температура $45-60^\circ\text{C}$, $i_k = 2 \div 2,5 \text{ А/дм}^2$, время выдержки 1–3 мин, $\text{pH} = 11 \div 12$. После этого детали без промывки под током загружают в ванну с цианистым электролитом для меднения.

Никелирование деталей следует вести в электролите (в г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75–110
Na_2SO_4	75–110
NH_4Cl	15–20
H_3BO_3	15–20

Температура электролита $20-25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,3-5,7$, $i_k = 1,5 \div 2,0 \text{ А/дм}^2$.

При хромировании детали сначала обезжиривают в трихлорэтилене, затем химически при $60-70^\circ\text{C}$ в течение 3–5 мин в растворе (в г/л):

Тринатрийфосфат	50–70
Сода кальцинированная	20–30
Стекло натриевое жидкое	5–10

После этого детали подвергают электрохимическому обезжириванию в растворе (в г/л):

Натр едкий	10–15
Сода кальцинированная	10–15
Тринатрийфосфат	10–15
Стекло натриевое жидкое	20–30

Температура $65 \pm 5^\circ\text{C}$, $i_a = 2 \div 3 \text{ А/дм}^2$, время выдержки 15–30 с.

Далее детали промывают, активируют в растворе H_2SO_4 (10–15 г/л) при $20-30^\circ\text{C}$ в течение 15–30 с, меднят в цианистом электролите и никелируют в обычном серноокислом электролите. Хромирование ведут в электролите следующего состава (в г/л):

Ангидрид хромовый	200–300
H_2SO_4	2–3
Препарат «Хромин»	1–3

Температура $45-55^\circ\text{C}$, $i_k = 15 \div 35 \text{ А/дм}^2$, скорость осаждения при 15 А/дм^2 составляет 0,3 мкм/мин.

Свинец, олово и их сплавы

Свинцово-оловянистые сплавы состоят из неблагородных металлов, их поверхность быстро окисляется на воздухе, что препятствует хорошему сцеплению. Поэтому рекомендуется наносить промежуточный слой меди, а после операции обезжиривания детали активировать в 10%-ной (массовые доли) серной кислоте или в 10–12%-ной (массовые доли) борфтористоводородной кислоте.

Места мягкой пайки рекомендуется очищать щеткой, но не следует обрабатывать в ванне глянцевой травле-

ния, так как образуется труднорастворимый сульфат свинца или оловянная кислота, которые не удаляются при химической обработке. При электрохимическом обезжиривании время выбирают таким, чтобы на поверхности не образовался темный налет.

ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основными операциями при подготовке пластмасс являются: обезжиривание водными растворами; создание шероховатой поверхности механическим путем или с помощью травильных растворов, содержащих окисляющиеся кислоты; сенсбилизация водными растворами SnCl_2 ; активирование поверхности водными растворами AgNO_3 или PdCl_2 ; химическое осаждение меди.

Наиболее пригодными для гальванопокрытий являются пластмассы, содержащие каучук (ABS и др.), так как последний во время создания шероховатой поверхности вымывается, и в образовавшихся углублениях осаждается металл. Благодаря этому достигается относительно хорошая адгезия покрытия с пластмассами.

В процессе создания шероховатости поверхности ее контролируют по смачиванию пластмассы; микроструктуре поверхности; параметрам шероховатости с помощью приборов; по прочности сцепления металла с пластмассой. Так, например, в растворе, содержащем 80–100 мл H_2O , 10–15 г бихромата калия, 150–180 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,7), при 80°C в течение 20–25 мин достигается шероховатость $R_z = 0,1 \text{ мкм}$.

Меднение печатных плат из гетинакса или стеклопластика с отверстиями ведут в щелочном электролите с концентрацией меди 25–30 г/л при $i_k = 3 \div 4 \text{ А/дм}^2$ на толщину 15–18 мкм. Электролит следует перемешивать, так как в противном случае в отверстиях диаметром 1–2 мм не обеспечивается получение нужного

слоя. Объем электролита в отверстии диаметром 4,5 мм² составляет 0,8 мм³ и в нем содержится меди 0,024 мг или $2,29 \cdot 10^{16}$ ионов меди.

Полистирол применяют для изготовления волноводов. Перед серебрением их обрабатывают струей пара, содержащей порошок окиси алюминия, промывают, сенсибилизируют в течение 3–5 мин в растворе $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5–6 г/л), концентрированной HCl (35–40 г/л) и смачивателя (100–120 мл/л). Затем детали промывают в дистиллированной воде, выдерживают 3–5 мин в растворе, содержащем 250–300 мл метилового спирта и 700–750 мл 40%-ного раствора формалина, и сушат без промывания. После этого детали погружают в свежий раствор $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (100–120 г/л), гидроокиси аммония (100–120 мл/л) и селитровой соли (80–100 г/л).

Для химического осаждения меди применяют следующий электролит (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10–15
Селитровая соль	25–30
NaOH	10–15
37–40%-ный раствор формальдегида, мл/л	10–15

За 10–15 мин осаждается ~ 10 мкм меди. Детали перед меднением следует погружать в 2%-ный раствор хлорида палладия (2–3 мл/л) и HCl (1–1,5 мл/л). Адгезию меди, осажденной химически, улучшают посредством увеличения времени и температуры прессования (в пределах 40–80°C).

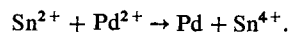
С увеличением толщины стенок изделий в 3 раза, например от 1,25 до 3,75 мм, повышается адгезия меди в 10 раз. Пресс-формы при этом должны иметь меньше острых углов и переходов. Изделия из акрилобутилстирола следует сушить при 80–85°C в течение 2–4 ч.

Детали из АГ-4В обезжиривают в течение 3–5 мин при 40–50°C в растворе (в г/л):

Тринатрийфосфат	30–40
Натр едкий	8–10
Стекло натриевое жидкое	5–7
Карбонат натрия	40–45

Травление деталей ведут в растворе, содержащем 100 г серной кислоты (1,83) и хромового ангидрида (30 г) в течение 1–5 мин при 60°C. Травление создает шероховатость поверхности до $R_z = 1$ мкм.

Сенсибилизируют детали в растворе двухлористого олова (30–40 г/л) и HCl (концентрированной) (30–40 г/л) при комнатной температуре. Затем их тщательно промывают в проточной и дистиллированной воде. Активируют детали в растворе двухлористого палладия. В результате этого на поверхности АГ-4В осаждается тонкий слой палладия:



При последующем химическом меднении используют раствор (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50–60
Хлористый никель	10–15
Селитровая соль	120–150
Формалин, мл/л	8–10
NaOH	35–40

При этом катализируется процесс восстановления меди.

Палладий является поглотителем водорода, поэтому ослабляется адгезия. Активирование поверхности фольгированного диэлектрика следует вести в растворе PdCl_2 (3–4 г), NH_4OH (250–300 мл), трилона Б (10–15 г) и дистиллированной воды (1 л). При этом черная пленка палладия отсутствует, прочность сцепления возрастает от 10–20 до 40–50 кгс/см² и улучшается структура меди, нанесенной химическим способом.

В некоторых случаях детали из пластмасс, подлежащие гальванопокрытию, сначала покрывают токопроводящей пленкой (лак или мастика, содержащие графит, медь или серебро). Серебряные краски (60–70% серебра) наносят с по-

мощью щеток, а при меньшем содержании серебра — методом распыления. В качестве связующего используют эфиры целлюлозы или метакриловую смолу. Золотые краски готовят из порошка золота на эпоксидной смоле (связующее). Состав медных красок (в л):

Нитроцеллюлозный лак	0,03
Лаковый разбавитель	0,21
Медный порошок, г	56–58

Такую краску готовят непосредственно перед ее нанесением. Необезжиренный медный порошок следует перед смешением промыть в органическом растворителе. При распылении медной краски пистолет располагают на таком расстоянии, чтобы пленка на поверхности деталей почти сразу высыхала.

Нанесение тонких зеркальных покрытий начинают с создания шероховатой поверхности посредством обработки сухим или влажным абразивом, химическим травлением в растворителях и т. д. Для химического травления используют раствор 40 г бихромата натрия в смеси 750 мл H_2SO_4 (1,84) с 250 мл воды при 85–95°C. Деталь опускают на 5 с в раствор, затем промывают и погружают на 5 с в 15%-ный раствор NaOH , нагретый до 90–100°C. Далее их сенсибилизируют в обычных растворах хлоридов олова или палладия и тщательно промывают в дистиллированной воде, после чего при комнатной температуре на детали наносят серебряную пленку последовательно в двух растворах.

Первый раствор готовят растворением 20 г AgNO_3 и 10 г KOH в 400 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок сразу растворяют в 50 мл аммиака с целью предотвращения образования взрывчатых веществ. Второй раствор, содержащий 90 г тростникового сахара и 4 мл HNO_3 на 1 л дистиллированной воды,

кипятят и охлаждают непосредственно перед использованием. Одну часть этого раствора смешивают с четырьмя частями первого.

Пленку меди осаждают, восстанавливая формальдегидом реактив Фелинга с добавлением небольшого количества серебра. Состав раствора (в молях):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2
AgNO_3	0,2
Соль Рашеля	4
Кали едкое	4
Вода дистиллированная, мл	100

Восстановление проводят в 5%-ном растворе формальдегида.

Поверхности деталей из фторуглеродных смол обрабатывают в растворе NaOH в безводном аммиаке или в смеси металлического натрия и нафталина, растворенных в тетрагидрофуране. Так, в раствор, содержащий 120 г/л нафталина в тетрафуране, добавляют 23 г металлического натрия, разрезанного на кусочки. Полученную смесь перемешивают при 20°C в течение 2 ч. В процессе приготовления, использования и хранения не следует допускать значительного попадания воздуха в смесь, так как при длительном хранении она может разрушаться.

Каталитическое осаждение никелевой пленки применяется только в случае термореактивных пластмасс. Процесс подготовки и осаждения включает следующие операции: очистку, создание шероховатости поверхности, сенсибилизацию в растворе, содержащем 60–70 г/л SnCl_2 и 40–50 г/л HCl , промывку в холодной воде, активацию в растворе, содержащем 1–2 г/л PdCl_2 и 1–2 мл/л концентрированной HCl , промывку в холодной воде, никелирование в растворе, содержащем 30–35 г хлорида никеля, 10–15 г гипофосфита натрия, 10–15 г цитрата натрия и 1 л дистиллированной воды; $\text{pH} = 4 \div 6$; температура 90–95°C; скорость осаждения 5 мкм/ч.

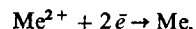
СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПОСОБАХ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ

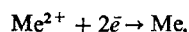
При катодном восстановлении металлов и сплавов готовые изделия или полуфабрикаты помещают в электролит, содержащий простые или комплексные ионы осаждаемого металла и соединяют с отрицательным полюсом источника постоянного тока. Покрываемые детали навешивают на катодную штангу гальванической ванны, а на анодную — пластины или прутки из того металла, которым покрывают эти детали. В некоторых случаях применяют нерастворимые аноды (графит, титан, платинированный, сталь 12Х18Н9Т или сплавы Pb + Sb или Pb + Sb + Sn при хромировании) или отдельные аноды (медь и цинк при осаждении латуней).

В основном катодное восстановление металла сводится к следующему механизму:

для простых ионов

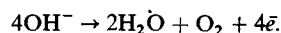


для комплексных ионов



а также $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$.

При этом на аноде могут протекать реакции:



По сравнению с другими способами нанесения металлических покрытий этот способ является более совершенным. Основными его преимуществами являются возможность получения покрытий строго определенного состава, свойств и толщины, меньший расход металла, затрачиваемого на покрытие, повышенные механические и коррозионные свойства покрытий (кроме вакуумного напыления); отсутствие образования промежуточного хрупкого сплава, характерного для горячих методов покрытия; возможность механизации и автоматизации процесса; меньшие потери материалов по сравнению с химическим способом покрытия.

К основным недостаткам катодного восстановления следует отнести необходимость применения внешнего источника постоянного электрического тока; значительный разброс в толщинах покрытия на наружной и внутренних поверхностях профилированных изделий; необходимость применения дополнительного оборудования и химикатов для регенерации и нейтрализации отработанных электролитов и промывных сточных вод; более низкие санитарно-гигиенические условия труда по сравнению с конденсационным (вакуумным) способом.

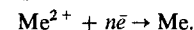
В большинстве случаев для катодного восстановления металлов и сплавов в промышленности до сих пор используют водные электролиты, позволяю-

щие вести технологический процесс при нормальных условиях.

Только в редких случаях (невозможность восстановления таких металлов, как алюминий, магний, бериллий, и других электроотрицательных металлов) применяют формальдегидные, спиртовозфирные и другие электролиты, обеспечивающие получение качественных покрытий в среде водорода или аргона по особой технологии.

Химические и бестоковые способы осаждения металлов и сплавов имеют следующие преимущества перед гальваническими: отличные физические и химические свойства покрытий; равномерность осаждения покрытий независимо от геометрической формы детали и их беспористость; возможность покрытия неметаллов. Однако применяемые в качестве восстановителей гипофосфит, гидразин и другие вещества являются дорогостоящими или дефицитными.

Химическим способом можно наносить такие металлы, как золото, палладий, серебро, медь, никель, кобальт, олово, хром. Восстановление ионов этих металлов происходит за счет химической реакции и электрохимических свойств покрываемого металла в данном растворе:



Химический способ осаждения покрытия можно подразделить на контактный, контактно-химический и химический.

При контактном методе покрываемую деталь погружают в раствор, содержащий ионы металла с большим значением потенциала, чем металл детали, и восстановление покрытия происходит только за счет разности потенциалов, возникающих между покрываемым металлом и ионами осаждаемого металла из раствора.

При контактно-механическом методе предусматривается восстановление металла из раствора за счет разности потенциалов, возникающих при кон-

тактировании покрываемого металла с металлом, у которого потенциал положительнее, чем у покрываемого.

Химический метод заключается в погружении покрываемого металла в раствор с ионами другого металла, буферизирующими добавками и восстановителем.

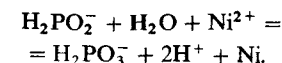
В первых двух случаях восстановление основано на принципе обмена электронами между двумя металлами, а в последнем — за счет восстановителя, который, окисляясь, отдает свои электроны ионам металла, находящимся в растворе, превращая их в атомы и осаждая последние на деталях в виде металлопокрытия.

Контактным методом получают покрытия очень тонкие, а остальными — покрытия толщиной более 20 мкм, пригодные для защитно-декоративных и специальных целей.

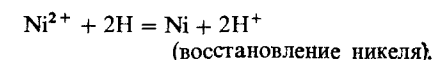
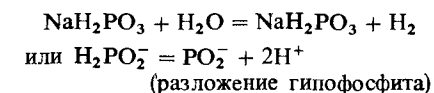
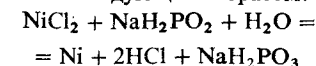
ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ

Наибольшее распространение нашли химические покрытия никелем, медью, серебром, палладием, кобальтом и реже оловом, хромом и другими металлами.

Никелирование. Восстановление ионов никеля из растворов происходит за счет окисления гипофосфита по суммарной реакции



При этом восстановление может протекать следующим образом:



24. Свойства химического и гальванического покрытия никелем

Параметр	Покрытие	
	химическое	гальваническое
Температура плавления, °C	890	1450
Удельное сопротивление, Ом·м	$\sim 60 \cdot 10^{-5}$	$\sim 8,5 \cdot 10^{-5}$
Магнитная восприимчивость, %	4	37
Твердость по Виккерсу	550	250
Продольная деформация, %	3–6	10–30
Прочность сцепления с основой, кгс/мм ²	35–50	35–45

Выделяющийся водород восстанавливает также фосфит до фосфора, поэтому никелевое покрытие содержит 6–8% фосфора, который во многом определяет его специфические свойства (табл. 24).

Несмотря на то, что никель, осажденный химическим способом, обладает значительной коррозионной стойкостью, он не может быть применен для защиты от коррозии в среде азотной и серной кислот. После термической обработки такой никель имеет твердость HV 1000–1025.

В основном технологический процесс никелирования сводится к следующему. Детали из стали, меди и ее сплавов готовят так же, как и под гальванические покрытия. Никелирование ведут в растворе следующего состава (г/л):

Никель сернокислый . . .	20
Гипофосфит натрия . . .	25
Натрий уксуснокислый . . .	10
Тиомочевина (или малеиновый ангидрид) . . .	0,003 (1,5–2)

Температура $93 \pm 5^\circ\text{C}$, скорость осаждения 18 мкм/ч (при 90°C и плотности загрузки 1 дм²/л), pH = 4,1 ÷ 4,3.

Детали в процессе никелирования необходимо встряхивать. Допускается

замена тиомочевины малеиновым ангидридом в количестве 1,5–2 г/л.

Для иницирования осаждения никеля на деталях из меди и ее сплавов необходимо обеспечить их контакт со сталью или алюминием. Процесс ведут в фарфоровых емкостях или стальных, футерованных полистироловой пленкой, а также в емкостях из силикатного стекла.

При скоростном осаждении и при большой плотности загрузки деталей несложного профиля рекомендуется применять раствор следующего состава (в г/л):

Никель сернокислый	60
Гипофосфит натрия	25
Натрий уксуснокислый	12
Кислота борная	8
Аммоний хлористый	6
Тиомочевина	0,003

Температура раствора $93 \pm 5^\circ\text{C}$, скорость осаждения 18 мкм/ч (при 90°C и плотности загрузки 3 дм²/л), pH = 5,6 ÷ 5,7.

После химического никелирования детали промывают в уловителе, затем в проточной холодной и горячей воде, сушат при $90 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 5–10 мин и термически обрабатывают при $210 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (с целью снятия внутренних напряжений и повышения прочности сцепления с основой). Далее в зависимости от условий эксплуатации детали покрывают лаком, обрабатывают гидрофобной жидкостью (ГКЖ и др.) или без обработки подают на сборку.

Основными причинами некачественного покрытия при химическом никелировании являются:

1) самопроизвольное осаждение никеля в виде черных точек из-за плохой очистки ванн, наличия следов никеля или других очагов кристаллизации на дне и стенках ванны, а также из-за перегрева раствора;

2) наличие непокрытых мест на деталях сложной конфигурации из-за образования газовых пузырей и неравномерного омывания деталей раствором;

25. Значения толщины покрытий в зависимости от условий эксплуатации

Условия эксплуатации	Толщина покрытия, мкм
Внутри помещения	10–12
Вне помещения	20–25
В агрессивной среде	30–50
При повышенном износе	50–75

3) частичное отложение никеля на внутренней поверхности ванны из-за касания деталями стенок или дна ванны в процессе никелирования;

4) снижение кислотности раствора (растрескивающееся, хрупкое покрытие);

5) увеличение кислотности раствора (покрытие грубое и шероховатое).

Значение pH корректируют, добавляя 10%-ный раствор уксусной кислоты или едкого натра.

Детали из кремния никелируют в щелочных растворах следующего состава (в г/л):

Хлорид никеля	30
Гипофосфит натрия	10
Цитрат натрия	100
Хлорид аммония	50

Скорость осаждения 8 мкм/ч, pH = 8 ÷ 10 (за счет введения NH_4OH).

Порядок химического никелирования керамики: обезжиривание в щелочных растворах и химическое травление поверхности (смесь серной и плавиковой кислот), сенсибилизация в растворе (150 г/л) гипофосфита натрия при 90°C , никелирование в щелочной ванне. Толщина покрытий деталей в зависимости от условий их эксплуатации указана в табл. 25.

Содержание фосфора в осадках зависит от pH электролита и длительности процесса никелирования. С увеличением толщины покрытия содержание фосфора в них увеличивается. Причиной тому является истощение раствора и снижение pH в результате образования соляной или серной кислоты.

Так, при pH = 5,5 в осадках содержится 7,5% фосфора, а при pH = 3,5 14,6%. Повышение твердости покрытия до 1100–1200 кгс/мм² при 200–300°C вызывается выделением фазы Ni_3P , которая кристаллизуется в тетрагональной системе с постоянной кристаллической решетки $a = b = 8,954 \cdot 10^{-10}$ м и $c = 4,384 \cdot 10^{-10}$ м. Максимум твердости никеля соответствует 750°C . Модуль упругости при этом составляет 19000 кгс/мм². Предел прочности при растяжении равен 45 кгс/мм² (при 20°C) и 55 кгс/мм² после термообработки при 200°C в течение 1 ч. Коэффициент трения покрытия (при нагрузке > 10 кгс) после его нанесения такой же, как и блестящего хрома. Удельный износ никелевого покрытия при 100°C составляет $2 \cdot 10^{-3}$ мм³/м.

При перемешивании кислого раствора увеличивается блеск осадков и скорость осаждения. Если процесс осаждения прерывается на несколько минут, то детали можно загружать в ванну без дополнительного активирования. При длительном перерыве (24 ч) детали следует хранить в холодном растворе никелирования, а затем переносить в рабочую ванну.

Скорость осаждения металла тем меньше, чем ниже pH раствора. Кроме того, скорость является функцией отношения $\text{Ni}^{2+} : \text{H}_2\text{PO}_2^-$. Для нормальной кислой ванны оно должно колебаться в пределах 0,25–0,60 (для буферированной уксусом 0,3–0,4).

При наличии солей аммония уменьшается скорость осаждения. Во вновь приготовленных растворах скорость осаждения сначала высокая, а затем по мере старения падает. Так, в ацетатных и цитратных растворах она уменьшается с 25 до 2–5 мкм/ч. Наиболее оптимальная скорость осаждения ~ 10 мкм/ч.

Блеск покрытия определяется качеством подготовки поверхности основы, которую следует полировать. В щелочных ваннах покрытия получаются более блестящими, чем в кислых. Покрытия,

содержащие $\leq 2\%$ фосфора — матовые, 5% фосфора — полублестящие и $\geq 10\%$ фосфора — очень блестящие, но с желтоватым оттенком. Разброс по толщине покрытия 30 мкм даже на деталях сложной конфигурации составляет, например, не более 1–2 мкм. Когда ванна работает при постоянном значении pH, количество фосфора в покрытии пропорционально концентрации гипофосфита в ванне.

Нормальное содержание фосфора в покрытии 5–6%. Содержание фосфора тем выше, чем больше отношение $\text{H}_2\text{PO}_2 : \text{Ni}^{2+}$. На низкоуглеродистых сталях адгезия никелевых покрытий очень высокая (2200–4400 кгс/см²), но ухудшается, если температура раствора понижается до 75°C. Адгезия на сталях, легированных Al, Be, Ti, и сплавах на основе меди зависит от способа обработки поверхности и улучшается последующей термообработкой при 150–210°C.

Первым признаком нарушения стабильности состава раствора является образование белой пены вследствие чрезмерного выделения водорода во всем объеме ванны. Затем появляется очень мелкая черная взвесь Ni—P, которая ускоряет реакцию разложения раствора.

Причинами преждевременного разложения раствора могут быть: слишком быстрое введение щелочи и гипофосфита (следует добавить разбавленного водного раствора при интенсивном перемешивании); локальный перегрев; слишком высокое содержание гипофосфита (нужно понизить pH и температуру); внесение палладия в раствор с деталями, активированными в PdCl_2 , неправильное соотношение суммарной площади деталей к объему раствора.

Уровень раствора в ванне необходимо поддерживать постоянным, так как понижение его за счет испарения приводит к концентрированию раствора. В процессе покрытия деталей не следует допускать отключения нагревателей (пар, теплоэлектронагрев и др.).

В отличие от гидрозина, гипофосфит натрия обладает важным преимуществом, так как в осадке содержится в 8–10 раз меньше газов. Добавка тиосульфата натрия способствует снижению пористости никеля. Так, при толщине 20 мкм она снижается от 10 до 2 пор/см². При выборе материала для ванны следует учитывать, что растворы испаряются при температуре, приблизительно равной температуре кипения, и имеют высокую чувствительность к различным загрязнениям. Кроме того, материал должен быть стойким к HNO_3 , так как периодически со стенок ванны приходится удалять осадки никеля. Ванны объемом 20 л изготавливают из пирекса, а большего — из полированной керамики. Внутреннюю поверхность стальных емкостей покрывают стекловидной эмалью. Ванны из коррозионно-стойкой стали необходимо пассивировать концентрированной азотной кислотой в течение нескольких часов. Для предотвращения возникновения гальванического контакта между стальной ванной и покрываемыми деталями ее стенки необходимо футеровать стеклом или резиной. В качестве футеровки в ваннах малой емкости используют полиэтиленовые вкладыши.

После каждой загрузки деталей электрические нагреватели стержневого типа необходимо протравливать в HNO_3 .

Дефектные покрытия с деталей из стали, алюминия и титана следует удалять в концентрированной азотной кислоте при температуре не выше 35°C, с деталей из коррозионно-стойких сталей в 25%-ном растворе HNO_3 , а с латунных и медных — анодным растворением в H_2SO_4 .

С целью улучшения стабильности состава раствора зарубежные фирмы рекомендуют добавлять соли хрома. Пористость покрытий, полученных в растворе, содержащем 10 г/л $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и 20 г/л NaCl , определяют в течение 10 мин. Поры совершенно отсутствуют при толщине покрытия ≥ 100 мкм.

Меднение. Детали из латуни, обезжиренные обычным способом, из меди и ее сплавов, погружают в раствор следующего состава (в мл):

Вода	750
Фосфорная кислота (85%-ная)	150
Уксусная кислота (концентрированная)	100
Перекись водорода (30%-ная)	100
Глицерин	10

Оптимальная температура меднения 85–90°C; время меднения 5–10 мин. В одном литре раствора можно обрабатывать 0,25 м² латунных деталей. Раствор корректируют перекисью водорода (~3 мл H_2O_2 на 1 л раствора). Меднение латуни происходит вследствие преимущественного растворения поверхностного слоя цинка. Образующийся медный слой имеет прочное сцепление с латунью. Толщина медного слоя прямо пропорциональна времени меднения: при 5 мин она равна 5–6 мкм, при 10 мин 10–12 мкм.

Для химического меднения стекла и гетинакса применяют состав (в г/л):

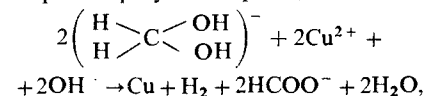
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2
Сегнетова соль	22
NaOH	4,5
Na_2CO_3	2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$ (40%-ный), мл	26

Температура раствора 20–25°C, pH = 12,1–12,2, время выдержки 10–15 мин.

Стекло или гетинакс предварительно обезжиривают в спирте, сенсибилизируют в растворе, содержащем 50 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл/л HCl , после чего промывают и активируют 1–2 мин в растворе PdCl_2 (0,25 г/л) и HCl (10 мл/л). Плотность загрузки при меднении должна составлять 0,5 дм²/л.

Медные покрытия без ионов никеля имеют неудовлетворительную адгезию со стеклом и гетинаксом. Ионы никеля снижают скорость меднения (0,4 мкм/ч вместо 0,6 мкм/ч). При этом никель восстанавливается и в количестве 3–4% по массе входит в медное покрытие.

Однако при pH > 13 ионы никеля перестают влиять на скорость осаждения меди, и адгезия покрытия к основе ухудшается. Следовательно, восстановление никеля оказывает выравнивающее действие. При этом ионы никеля восстанавливаются не водородом, который образуется в реакции:



а непосредственно в процессе взаимодействия с формалином.

Такие растворы меднения имеют малую устойчивость в работе, поэтому для стабилизации их необходимо перемешивать и непрерывно фильтровать.

Для получения блестящих осадков в раствор рекомендуется вводить тиомочевину (~0,03–0,05 г/л).

Химическое меднение нашло широкое применение при изготовлении печатных плат из стеклотекстолита, гетинакса и других диэлектриков, а также при изготовлении медных зеркал. Существующие формальдегидные растворы для химического меднения обеспечивают получение качественных покрытий толщиной до 1 мкм.

Лужение. Чтобы предотвратить окисление поверхности деталей из меди и ее сплавов, которое значительно затрудняет пайку, применяют химическое лужение.

Наибольшее применение нашел раствор (в г/л):

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5–8
NH_4CSNH_2	35–45
H_2SO_4	30–40

Температура 20±5°C, плотность загрузки 0,5 дм²/л, скорость осаждения 0,5–1,0 мкм/ч. В 1 л раствора можно покрыть 30–50 дм² поверхности.

В радиоэлектронной промышленности детали из меди и ее сплавов лудят в следующем растворе (в г/л): Олово двуххлористое 10–20 Тиомочевина 80–90 Кислота соляная, мл/л 15–20 Натрий хлористый 75–80

Температура $60 \pm 5^\circ\text{C}$, время выдержки 25–30 мин, плотность загрузки $2\text{--}3 \text{ дм}^2/\text{л}$, предельная толщина покрытия 1 мкм. После лужения детали промывают проточной холодной и горячей водой по 0,5 мин, сушат при $90 \pm 10^\circ\text{C}$ и контролируют внешний вид и сплошность осадка.

Для приготовления раствора необходимо в соляную кислоту добавить расчетное количество двуххлористого олова и тщательно перемешать до полного растворения олова. Затем ввести необходимое количество хлористого натрия и тиомочевины. Раствор доводят до заданного объема дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы для химического лужения имеют однократное применение.

Основные дефекты при химическом лужении: матовые пятна из-за неравномерного травления деталей перед покрытием; слишком тонкое покрытие либо отсутствие его при истощении раствора и плохой подготовке деталей или слишком интенсивном перемешивании раствора.

Кобальтирование. Для металлизации полиэтилен-тетрафталатной пленки применяют раствор (в г/л):

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35

Температура $85\text{--}90^\circ\text{C}$, содержание фосфора в осадках до 5%, $\text{pH} = 8 \div 10$.

Подготовка пленки под кобальтирование заключается в следующем. Ее обрабатывают в растворе H_2SO_4 (250 г/л) и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (30 г/л) при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 0,5 мин. После промывки в дистиллированной воде ее погружают на 0,5 мин в раствор NaOH (3,3N) при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ и вновь промывают. Сенсибилизируют и активируют обычным способом для диэлектриков. Известен раствор (в г/л):

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,5
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,5
NH_4Cl	12,5
$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	17,9
NaOH	До $\text{pH} = 8,2$

Температура 80°C (без перемешивания).

Добавка тиомочевины способствует уменьшению микронапряжений в кобальтовых покрытиях. Однако при этом скорость осаждения кобальта падает.

Для химического осаждения кобальта и сплава Co-Ni применяют следующие растворы (в моль/л):

Хлористый кобальт	0,06
Сегнетова соль	0,42
Гидразин	1,8

Температура раствора 95°C , $\text{pH} = 11,8$, скорость осаждения 4,5 мкм/ч.

Хлористый кобальт	0,01
Хлористый никель	0,02
Гидразин	1,6
Сегнетова соль	11,6

Температура раствора 95°C , $\text{pH} = 11,6$.

Кобальт осаждают на никель или сталь, а сплав Co-Ni только на никель. Указанные растворы устойчивы в пределах $\text{pH} = 11,4 \div 12,2$.

Скорость осаждения кобальта возрастает с увеличением концентрации гидразина, pH и температуры раствора. При $70\text{--}75^\circ\text{C}$ кобальт практически не осаждается. Суммарная скорость осаждения сплава Co-Ni выше, чем отдельно Co и Ni . Состав сплава регулируют изменением отношения концентраций солей металлов в растворе, причем отношение Co:Ni в осадке выше, чем в растворе.

Серебрение в основном применяют для изготовления стеклянных зеркал и покрытия некоторых деталей из меди и ее сплавов с целью улучшения их паяемости. Для производства зеркал используют раствор (в мл):

AgNO_3 , г/л	12
KOH	20
Аммиак (20%-ный)	24–26
Сахар, г/л	100
H_2SO_4 (1,84)	1,2

Серебрение ведут последовательно 3–5 раз в свежих порциях раствора по 5–10 мин в каждой. Каждый раз

детали промывают холодной водой, слегка протирая ватным тампоном.

Раствор готовят следующим образом. Раствор. Взвешивают 12 г AgNO_3 , растворяют в 700 мл дистиллированной воды, добавляют 24–26 мл аммиака и перемешивают. Затем 20 мл 50%-ного раствора KOH разбавляют водой до 300 мл и все это при перемешивании вливают в раствор азотнокислое серебро с аммиаком.

II раствор. Взвешивают 100 г сахара, растворяют в 800 мл теплой дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр и разбавляют водой до объема 1 л. После этого добавляют 1,2 мл H_2SO_4 (1,84), кипятят 10 мин, охлаждают, доводят объем до 1 л и перемешивают. Растворы I и II хранят отдельно, причем I раствор в посуде из темного стекла, и смешивают непосредственно при серебрении.

Для серебрения деталей сложной конфигурации из меди и ее сплавов необходимо применять раствор (в г/л):

AgCN	2
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
KCN (свободный)	1

Температура раствора 96°C , $\text{pH} = 13,5$; плотность загрузки $0,25 \text{ дм}^2/\text{л}$, скорость осаждения 5,2 мг-см²/ч.

Наряду с химическим серебрением в промышленности для получения покрытий толщиной до 20 мкм применяют контактно-химическое серебрение. При этом серебро осаждают из раствора (в г/л):

Серебро азотнокислое (в виде металла)	10–15
Калий железистосинеродистый	25–30
Калий углекислый	10–20

Температура $52 \pm 3^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5 \div 7,5$; детали необходимо встряхивать. При плотности загрузки $3 \text{ дм}^2/\text{л}$ скорость осаждения составляет 5 мкм/ч. Осажденные покрытия ведут в контакте с алюминием или магнием при соотношении поверхностей 1:6.

Значение pH корректируют добавлением раствора азотной кислоты (1:1). В процессе серебрения каждые 30 мин следует проверять pH раствора и корректировать добавлением комплексной соли серебра.

Основные дефекты при химическом серебрении: черные пятна на покрытии, пригар, коричневый оттенок покрытия. Во избежание дефектов второго вида контакт покрываемой детали с алюминиевой пластиной следует осуществлять вне раствора. Если покрытие имеет коричневый оттенок, то необходимо повысить pH раствора.

Химическое палладирование. В промышленности применяют раствор (в моль/л):

PdCl_2	0,02
NH_4OH	0,7
NaH_2PO_2	0,1–0,2

Его готовят растворением навески хлористого палладия в 25%-ном растворе аммиака при нагревании, после чего добавляют тиосульфат ($1,5 \cdot 10^{-4}$), а после охлаждения – гипофосфит. Значение pH поддерживают равным 8–10, температура $40\text{--}50^\circ\text{C}$, скорость осаждения при 40°C составляет 2–3 мкм/ч, при 60°C 6–8 мкм/ч. Никелированные детали перед палладированием обезжиривают венской известью и активируют в растворе HCl (1:1). Известен также состав (в моль/л):

Хлористый палладий	0,05–0,055
Пирофосфат натрия	0,11–0,12
Аммиак (25%-ный)	8
Фторид аммония	0,3–0,4
Гипофосфит	0,05

Температура $45\text{--}50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$. Осадок содержит до 2,5% P. Из указанного раствора получают гладкие и светлые осадки толщиной ~ 10 мкм на никеле, меди, серебре, кобальте, платине, латуни, бронзе, коваре, графите и стеклотекстолите. Раствор можно хранить после нескольких часов работы в течение двух месяцев.

При 20°C скорость осаждения палладия незначительная (0,3–0,4 мкм/ч), но стабильность электролитов равна 70–80 ч. С уменьшением pH и увеличением концентрации фторида аммония стабильность раствора падает, скорость палладирования растет. С увеличением концентрации соли палладия и гипофосфита натрия скорость растет, а стабильность снижается. Максимальное соотношение $\text{PdCl}_2 : \text{NaH}_2\text{PO}_2$ равно единице. Ионы цинка, железа, никеля и меди в растворе приводят к снижению его стабильности в 3–7 раз.

При золочении применяют цитратно-цианидный раствор следующего состава (в г/л):

Аи (в виде цианида)	2–4
Лимонная кислота	50
Хлористый аммоний	75
Гипофосфит натрия	10

Температура 92–96°C, pH = 4,5 ÷ 5,0. Скорость осаждения (~2 мкм/ч) в основном зависит от соотношения объема ванны к поверхности золочения. Блеск осадков золота определяется блеском основы. Однако при толщине > 5 мкм покрытия становятся матовыми.

Как и при химическом никелировании, покрытия должны содержать фосфор, но в действительности они состоят из чистого золота. Однако при pH > 6 они содержат ≤ 1% фосфора. Химическому золочению можно подвергнуть все металлы, кроме меди и ее сплавов. Золочение последних необходимо вести с подслоем серебра или никеля.

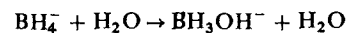
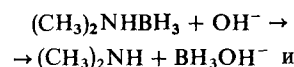
За рубежом нашел применение для химического золочения различных металлов и сплавов раствор состава (моль/л):

KAu(CN)_2	0,02–0,03
KCN	0,02
KOH	0,8
Диметилборан $(\text{CH}_3)_2\text{NHNH}_3$	0,05–1

Температура раствора 60–85°C. При этих условиях получают мягкие по-

крытия средней пористости, не содержащие бора.

С увеличением концентрации КОН скорость образования покрытия снижается, а с увеличением концентрации диметилборана она повышается. Такое поведение связано с особенностями восстановительной реакции:



С увеличением концентрации KCN в обоих случаях скорость осаждения уменьшается. С увеличением восстановляющих добавок скорость золочения увеличивается линейно. Детали из меди и никеля следует предварительно золотить гальванически (на 0,2–0,3 мкм), чтобы избежать растворения этих металлов в растворе химического золочения. Для химического золочения применяют раствор с гидразином (в г/л):

Дицианоаурат калия (в виде металла)	1–1,2
Бикарбонат натрия	120–160
Сернистый гидразин	2
Лимоннокислый аммоний	5–8

Раствор готовят следующим образом. Бикарбонат натрия растворяют в горячей (80–100°C) воде при перемешивании и выдерживают при 85°C в течение 10–15 мин, затем фильтруют. Дицианоаурат калия растворяют в воде и вливают в раствор бикарбоната. Отдельно в горячей воде растворяют сернистый гидразин и лимоннокислый аммоний. Растворы фильтруют (сначала сернистый гидразин, затем лимоннокислый аммоний) и вливают в раствор дицианоаурата и бикарбоната.

Наиболее ответственным фактором при золочении является температура раствора, так как она способствует установлению равновесия между ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} . Раствор используют 6 раз, корректируя его перед каждой

загрузкой деталей раствором бикарбоната натрия и дицианоауратом калия.

Хромирование. Покрытие меди, никеля и их сплавов основано на вытеснении хрома из водных растворов его фтористых и хлористых солей в присутствии лимоннокислого натрия или пирофосфата натрия в качестве комплексообразователей. Наибольшее применение нашел раствор следующего состава (в г/л):

Фторид хрома	5–10
Хлорид хрома	5–10
Пирофосфат натрия	75–100
Цитрат натрия	25–30

Температура раствора 98–100°C, pH = 8 ÷ 11, скорость осаждения 0,10–0,15 мкм/ч. Обычно процесс хромирования занимает 30 мин и прекращается, когда вся поверхность деталей покрывается хромом. Покрытие имеет мелкокристаллическую структуру и малую пористость (1–2 поры/см²). В большинстве случаев названный раствор применяют при хромировании по предварительно осажденному подслою никеля.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ И РАСПЛАВОВ

Для защиты стальных деталей от коррозии при повышенных температурах применяют осаждение вольфрама из смеси газообразного фторида вольфрама с водородом при 450–500°C. При этом скорость осаждения ~ 0,2 мм/ч.

Процесс восстановления из газовой фазы применяют для никелирования и хромирования посредством термического разложения карбонила никеля или хлористого хрома. Известно также нанесение германия, индия и других металлов на различные материалы путем испарения их гидридов. Хром, вольфрам, титан можно наносить термическим восстановлением их иодистых, бромистых или хлористых соединений при высоких температурах.

Известно осаждение тантала из расплава. Состав расплава: $\text{KCl} + \text{TaCl}_4$ при 800°C и $i_k = 0,05$ А/дм² в атмосфере гелия.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

При диффузионном золочении листовое золото наносят на такие металлы, как серебро, медь, или никель и выдерживают под определенным давлением при температуре, близкой к температуре плавления золота или меди.

Диффузионные покрытия получают вжиганием. В этом случае на деталь из керамики или фарфора наносят пасту, состоящую из 10% серебряного (золотого) порошка и 90% органического связующего (фенолформальдегидная смола, клей БФ и др.).

Деталь с нанесенным на нее слоем пасты выдерживают на воздухе и затем помещают в термошкаф и выдерживают при 700–750°C в течение 1–2 ч. При этом органические соединения выгорают, а чистое серебро остается на поверхности детали.

При диффузионном серебрении или золочении к основному металлу и покрытию предъявляют особые требования: поверхность основы должна иметь мелкокристаллическую структуру.

Широкое применение нашел диффузионный способ хромирования, который сочетает в себе твердое и газовое хромирование. Обрабатываемые детали упаковывают в контейнер из листовой стали 15Х25Т или 10Х23Н18, заполненный порошкообразной смесью, состоящей из феррохрома, окиси алюминия и хлористого аммония. Окись аммония предотвращает спекание и приваривание хрома к деталям, а хлористый аммоний необходим для создания газовой среды, служащей дополнительным источником активных ионов хрома.

Контейнер герметично закрывают и помещают в печь с температурой

1000—1100°C. Процесс продолжается 5—8 ч. Состав рабочей смеси для углеродистых сталей (массовые доли в %):

FeCr ₃	25
Al ₂ O ₃	72
NH ₄ Cl	3

Для сталей, содержащих Ni, Mo, W и другие легирующие элементы, феррохрома должно быть в 2 раза больше, а окисл алюминия в 2 раза меньше. Смесь рекомендуется готовить непосредственно перед ее применением.

Как и при других видах химико-термической обработки, поверхность деталей перед диффузионным хромированием должна быть очищена от ржавчины, окислы, жира и других загрязнений. К недостаткам этого способа хромирования следует отнести получение недостаточно чистой поверхности деталей, затрудненное управление процессом; невозможность использования смеси более 4—5 раз вследствие накопления в ней гигроскопических хлоридов, затрудняющих хромирование.

конденсационный (вакуумный) способ

Металлы, испаряющиеся при температуре ниже точки их плавления, можно нагревать прямым прохождением тока, серебро и золото испаряют в челноках из тантала или вольфрама. Напыление должно производиться в камере с давлением < 10⁻⁴ мм рт. ст.

При вакуумном напылении из камеры откачивают воздух, затем разогревают тигель до температуры испарения наносимого металла. Испаряющиеся атомы, не испытывая столкновения с молекулами воздуха, движутся прямолинейно, пока не достигнут поверхности деталей или стенок камеры, где конденсируются, образуя покрытие. Для получения равномерного по толщине покрытия на деталях сложной конфигурации последние следует вращать.

Поверхность деталей перед вакуум-

ным напылением предварительно обрабатывают паром. Затем детали помещают в вакуумную камеру, где при давлении ~ 4·10⁻² мм рт. ст. их подвергают очистке разрядом и напылению. Скорость напыления, например для кадмия, составляет ~ 15 мкм/ч (на стали); для алюминия 20 мкм/ч; для титана 70 мкм/ч и т. д.

Основными преимуществами вакуумного способа являются отсутствие водородной хрупкости, возможность нанесения алюминия, титана и других металлов, которые пока не удается получить гальваническим способом из водных электролитов; улучшенные санитарно-гигиенические условия труда. К недостаткам этого способа следует отнести сложность оборудования и процессов подготовки и нанесения покрытий, особенно на детали сложной формы.

В большинстве случаев вакуумное напыление ведут на установках типа УВН-4, состоящих из двух комплектов насосов, в которые входит двухступенчатый золотниковый насос с диффузионным и вспомогательным форвакуумными насосами. Первый комплект работает во время испарения и напыления металла. Вспомогательный насос используют для предварительного вакуумирования (после выпуска воздуха) до момента, когда давление станет настолько малым, что можно подключить диффузионный насос.

Переключение с диффузионного насоса на вспомогательный и обратно ведут с помощью клапанного затвора сильфонного типа. Удаление воздуха из-под стеклянного колпака ведут форвакуумным насосом и после того, как давление понизится до 10⁻² мм рт. ст., объем колпака подключается к диффузионному насосу, который работает непрерывно. Диаметр колпака ~ 250 мм, высота 400 мм. Для катодного распыления, удаления газов и очистки с помощью газового разряда предусмотрен высоковольтный выпрямитель (5 кВ).

26. Составы электролитов для нанесения покрытий натрием

Вид покрытия	Состав электролита		i_k , А/дм ²	Металл анода	K
	Компонент	Содержание, г, см ³			
Cd	CdO	22,5 - 37,5	1,5 - 2,5	Cd, 12X18H9T, уголь	1,25
	NaCN	90 - 150	2,0 - 2,5		0,63
	NaOH Na ₂ CO ₃	7,5 - 22 75			
Zn	Zn(CN) ₂	60 - 75	1,5 - 2,5	Zn, 12X18H9T, уголь	1,25
	NaCN NaOH	37,5 - 45 75 - 112	2,0 - 2,5		0,63
	Zn(BF ₄) ₂ HBF ₄ NH ₄ Cl	48 - 50 30 - 45 15 - 37	2,0 - 3,0	Sn, уголь	
Sn	Sn(BF ₄) ₂ HBF ₄ Желатина β-нафтол H ₃ BO ₃	48 - 50 105 - 135 3 - 4,5 0,6 - 0,75 До насыщения	0,2 - 0,25	Cu, 12X18H9T, уголь	0,4
Cu	Cu(CN) ₂ NaCN Na ₂ CO ₃ Сегнетова соль	22 - 60 30 - 75 30 - 75 45 - 75		Cu, уголь	0,9
	K ₄ P ₂ O ₇ CuP ₂ O ₇ NH ₄ OH	337 - 375 90 - 105 До pH 8,6 - 8,9	1,5 - 2,5		2,1
Ni	Сульфат никеля H ₃ BO ₃ Блескообразователь	525 - 600 До насыщения Произвольно	2,0 - 2,5	Ni, уголь	0,75
	Ni(BF ₄) ₂ H ₃ BO ₃	48 - 50 До насыщения	0,1 - 0,3		Au, 12X18H9T, уголь
Au	KCN KAu(CN) ₂ K ₂ HPO ₄ K ₂ CO ₃	15 - 22 15 - 22 15 - 22 30 - 37	0,5 - 0,7	Ag, 12X18H9T, уголь	0,33
Ag	KCN AgCN KOH	90 - 105 75 - 90 4 - 7,5			

НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НАТИРАНИЕМ

Установка для нанесения покрытия содержит источник постоянного тока, положительный полюс которого соединен с покрываемым изделием, а отрицательный — с контактной щеткой, материал которой выбирают в зависимости от вида наносимого покрытия. Щетку обматывают пластмассовой или резиновой лентой, а ее рабочий наконечник — марлей.

Для нанесения покрытия на мелкие детали применяют заостренные наконечники, а для крупных деталей — наконечники чашеобразной формы. Технологический процесс включает в себя следующие операции: очистку поверхности деталей механически или химически; активацию; нанесение покрытия.

Медь и ее сплавы активируют 10%-ным (по объему) раствором HBF_4 (перед покрытием во фторборатных электролитах) или 3%-ным (по объему) раствором H_2SO_4 (перед покрытием в щелочных или цианидных электролитах). Углеродистые и низколегированные стали активируют протиранием 5%-ным раствором HCl с последующей промывкой и протиранием 10%-ным раствором NaOH .

Хромистые и никелевые стали активируют путем нанесения натиранием тонкого покрытия в электролите, содержащем NiCl_2 и HCl (по 30–60 г/л) при напряжении 6 В, с помощью угольного анода.

Покрытие наносят следующим образом. Вначале изделие подключают к положительному полюсу, причем напряжение определяется материалом и формой наконечника. При применении угольного анода требуется напряжение 6 В, а при растворимых анодах на 25% выше, чем при катодном восстановлении (если аноды из стали 12Х18Н9Т, то $U \approx 5 \div 7$ В). При изменении площади сечения наконечника от 20 до 1,5 см^2 напряжение изменяется от 3 до 20 В.

Плотность катодного тока при использовании наконечника с площадью сечения $\sim 5 \text{ см}^2$ указана в табл. 26. Затем, подключенный к отрицательному полюсу выпрямителя, наконечник погружают в емкость с электролитом и медленными возвратно-поступательными или круговыми движениями перемещают его по детали. Через каждые 25 с его увлажняют электролитом, эта операция занимает не более 5 с.

В заключение детали обильно промывают водой и сушат путем протирки тканью.

Время необходимое для нанесения покрытия (в мин) определяют по формуле

$$\tau = \frac{12KdS}{25,4I},$$

где K — коэффициент покрытия (см. табл. 26); d — заданная толщина покрытия, мкм; S — общая площадь, см^2 ; I — сила тока, А.

ПОКРЫТИЯ БЕРИЛЛИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

На медь, сталь и другие металлы бериллий наносят из расплавленных или неводных электролитов. Так, для осаждения бериллия на медь применяют расплав, состоящий из смеси фторида и фторокиси бериллия с хлоридами и фторидами щелочных металлов. Электролиз из расплава ведут при 700–800°C и $i_k = 100 \text{ А/дм}^2$. С увеличением времени электролиза, покрытия бериллия ($> 10 \text{ мкм}$) становятся крупнокристаллическими. Для осаждения бериллия на сталь используют расплав смеси фторида бериллия и хлорида бария при 900°C. При этом получают светло-серые покрытия. Покрытия, содержащие 70% бериллия и 30% бора, получают из раствора боргидрида бериллия в этиловом спирте. Сплав бериллий — алюминий, содержащий до 57% Ве, осаждают на медь в эфирном растворе $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$ и BeCl_2 . Электролиз ведут с бериллиевыми и алюминиевыми анодами при комнатной температуре и $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$.

ПОКРЫТИЯ АЛЮМИНИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Алюминий не входит в группу редких металлов, однако катодное восстановление его рассмотрено в данной главе, так как технология аналогична технологии катодного восстановления бериллия, титана и других металлов этой группы.

Для нанесения гальванического алюминия применяют формамидный, аминоэфирный и ксилольный электролиты.

ПОКРЫТИЯ РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ И ИХ СПЛАВАМИ

Состав формамидного электролита (массовые доли в %):

AlCl_3	0,1–0,11
Формамид	0,81–0,82
Нитробензол	0,5–0,6
Бензолхлорид	0,2–0,3

Температура раствора 45–50°C, $i_k = 8 \div 10 \text{ А/дм}^2$, аноды алюминиевые.

При приготовлении электролита к чистому сублимированному AlCl_3 медленно добавляют формамид. После окончания выделения газов формамид можно вводить быстрее. Затем добавляют остальные компоненты. Присутствие влаги не допускается. Формамид предварительно очищают от муравьиной кислоты и формиата аммония. Корректирование электролита и электролиз ведут в атмосфере сухого азота или аргона. Алюминиевые аноды не должны содержать примесей Cu , Si и Fe более чем по 0,002% каждого.

Аминоэфирный электролит содержит (массовые доли в %):

AlCl_3	0,36–0,38
Н-бутиламин	0,12–0,17
Диэтиловый эфир	0,5–0,52

Режим электролиза: температура 15–25°C, $i_k = 6 \div 10 \text{ А/дм}^2$. Покрытия алюминия получают светлыми и эластичными, повторяющими рельеф подложки. При низких значениях i_k ($< 2 \text{ А/дм}^2$) и большой толщине ($> 25 \text{ мкм}$) покрытия имеют грубую структуру. При введении неочищенного AlCl_3 получают покрытия неметаллического характера. При растворении AlCl_3 в эфире часть его остается не-

растворимой, и ее отфильтровывают. Фильтрат затем добавляют в раствор бутиламина в эфире.

Для изготовления рефлекторов алюминий осаждают из эфирного электролита, содержащего (в молях) $3,4 \text{ AlCl}_3$ и $0,4 \text{ LiAlH}_4$. Присутствие влаги не допускается. К AlCl_3 медленно и осторожно добавляют эфир (опасен местный перегрев даже при охлаждении). Затем вводят гидрид. Электролиз ведут в атмосфере сухого азота. Электролит хранят в герметичном сосуде.

При непрерывном электролизе через месяц пластичность покрытий резко понижается и они становятся хрупкими. Наиболее качественные покрытия получают при $i_k = 12 \div 17 \text{ А/дм}^2$ и $t = 15 \div 25^\circ\text{C}$. При этом выход по току $\eta_k \approx 100\%$. Во время электролиза электролит необходимо перемешивать и фильтровать. Материал ванны — коррозионно-стойкая сталь или фторопласт.

Известен также ксилольный электролит (в г/л):

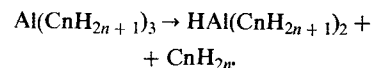
AlBr_3 безводный	70—80
HBr газообразный	10—15
Парафин	15—20
Ксилол, л	1

Режим электролиза: $t = 15 \div 25^\circ\text{C}$, $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$, анод алюминиевый или из стали 12Х18Н9Т. При таких условиях $\eta_k = 70\%$, $\eta_a \leq 100\%$. За 1 ч осаждается 10 мкм алюминия.

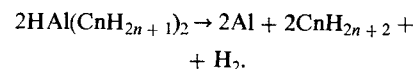
При составлении электролита в ксилол, являющийся растворителем всех компонентов, входящих в электролит, вводят порошок железа и пропускают через него пары брома, которые, взаимодействуя с ксилолом и железом, образуют HBr , растворяющийся в ксилоле. Парафин способствует получению мелкокристаллических покрытий. Приготовленный таким способом электролит требуется проработать с алюминиевыми анодами в течение 2 ч при $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$. После обычной подготовки непосредственно перед загрузкой в ванну покрываемые детали следует промыть 1—2%-ным раство-

ром олеиновой кислоты в метиловом спирте. В результате этого существенно повышается прочность сцепления алюминия с основой.

Известно осаждение алюминия из газовой фазы. Детали из низкоуглеродистой стали перед покрытием зачищают шлифовальной шкуркой, промывают в ацетоне и отжигают в среде водорода при 500°C в течение 10—15 мин. В качестве алюминийорганического соединения используют триизобутилалюминий, представляющий собой бесцветную жидкость, кипящую при 200°C . При повышенных температурах он разлагается на олефин и гидрид диалкилалюминий



Затем при 300°C происходит необратимое разложение диалкилалюминийгидрида:



Процесс имеет адсорбционно-каталитический характер. Скорость осаждения алюминия составляет $\sim 25\text{—}28 \text{ мкм/ч}$. Диффузионный отжиг повышает термостойкость покрытий и обеспечивает прочное сцепление алюминия со сталью.

Покрyтия осаждают в среде очищенного водорода, который пропускают через силикагель и фтористый ангидрид, находящиеся в трубчатой печи с магниевой стружкой.

ПОКРyТИЯ ТИТАНОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Титановые гальванические покрытия применяют для защиты от коррозии различных металлов и сплавов, особенно при эксплуатации в морских условиях. Выделение титана электролизом из водных растворов затруднено из-за большой склонности его к пассивированию и высокого отрицательного по-

тенциала восстановления ионов титана. Для получения титановых покрытий можно применять хлористые, борфтористоводородные, сернокислые, фторидные и щелочные электролиты. Однако целесообразнее использовать щелочные электролиты, например, следующего состава (в г/л):

Метатитанат натрия	70—75
Уксуснокислый натрий	25—30
Едкий натр (свободный)	30—35

Электролит позволяет получать тонкие блестящие осадки. Температура электролита $30\text{—}70^\circ\text{C}$, $i_k = 1 \div 5 \text{ А/дм}^2$. Катодный выход при таких условиях равен $15\text{—}20\%$, однако через 1,5 ч он снижается до $1,5\%$.

Из водных растворов титан осаждается на такие металлы, как медь, железо, никель, свинец и платина, толщина покрытия не более $3\text{—}4 \text{ мкм}$, после чего его выделение прекращается. При этом наблюдается диффузия тонкого титанового покрытия в металл основы при нагревании до 700°C или при длительной выдержке (1,5—2 года) при комнатной температуре. Так, на поверхности меди установлено наличие сплава, содержащего $21\text{—}25\% \text{ Ti}$ и $75\text{—}79\% \text{ Cu}$. По-видимому, по мере роста толщины покрытия его внешний слой обогащается титаном, что приводит к снижению η_k , а после насыщения титаном поверхности катода восстановление покрытия прекращается.

Значительно больший интерес представляют гальванические сплавы, содержащие титан. Так, сплав Ni—Ti , содержащий до $6\% \text{ Ti}$ получают из электролита следующего состава (в г/л):

Никель хлористый	100
Титан (в виде металла)	1—5
Кислота борная, мл/л	450—500
Гликоль	60—70
Лаурилсульфат, мл/л	45—50
Этиловый спирт, мл/л	50

Температура электролита $15\text{—}25^\circ\text{C}$, $i_k = 5 \div 10 \text{ А/дм}^2$, аноды никелевые. Выход по току составляет $40\text{—}50\%$. Покрyтия Ni—Ti в соляном тумане значительно лучше, чем никелевые.

Сплав, содержащий $10\% \text{ Ti}$ и $90\% \text{ Co}$, осаждают из электролитов состава (в г/л):

Титан (в виде металла)	10—15
Аммоний (бикарбонат)	100—110
Кобальт (в виде металла)	28—30
Кислота плавиковая	250—270
Кислота борная	100—120
Клей столярный	1—2

Температура электролита $30\text{—}40^\circ\text{C}$, $i_k = 2,5 \div 3,5 \text{ А/дм}^2$, аноды кобальтовые. Катодный выход по току $10\text{—}30\%$. Содержание титана в сплаве Ti—Co и Ti—Ni падает с увеличением концентрации Ni и Co в электролитах, а также с повышением i_k и температуры электролита.

Для катодного восстановления сплава железо — титан применяют электролит (в г/л):

Железо сернокислое (закисное)	50—60
Железо хлористое	50—60
Титан шавелевокислый	15—20
Аммоний сернокислый	100—120

Температура электролита $20\text{—}30^\circ\text{C}$, $i_k = 5 \div 30 \text{ А/дм}^2$, аноды из армко-железа.

Сплав Fe—Ti ($2\% \text{ Ti}$) представляет собой механическую смесь титана и химического соединения железа с титаном. С повышением температуры электролита от 20 до 50°C и плотности тока от 5 до 30 А/дм^2 уменьшается содержание титана в сплаве и увеличивается Fe .

В интервале температур $20\text{—}30^\circ\text{C}$ покрытия Fe—Ti получают блестящими, а при $t > 30^\circ\text{C}$ светло-серыми и матовыми. При $i_k > 30 \text{ А/дм}^2$ они становятся темными и шероховатыми, что связано с быстрым защелачиванием прикатодного слоя. Поэтому рН электролита следует поддерживать

в пределах 1–2 и в случае необходимости добавлять серную кислоту.

Микротвердость покрытий Fe – Ti составляет 570–850 кгс/мм² и увеличивается с повышением температуры электролита, особенно при $i_k = 20 \div 30$ А/дм².

Сплав Fe – Ti обладает более высокой жаростойкостью, чем гальванические осадки железа (заметное окисление начинается при 800°C).

ПОКРЫТИЯ ГАЛЛИЕМ

Низкая температура плавления, широкий интервал температур, при которых гальванические покрытия галлием остаются в жидком состоянии, сделали их незаменимыми в качестве смазки в подшипниках качения, работающих в глубоком вакууме, при повышенных температурах и нагрузках.

Для покрытия сталей различных марок нашел применение электролит (в г/л):

Галлий хлористый	50–75
Кислота сульфаминовая	100–150
Аммиак водный (25%)	70–80

Температура электролита 20–30°C, $i_k = 40 \div 120$ А/дм², pH = 1,0 ÷ 1,5, аноды – из платиновой фольги. Наибольший выход по току в нем составляет 25–30%. Коэффициент трения у галлиевого покрытия в атмосферных условиях при 18°C ниже, чем у сталей, а момент трения подшипников с этим покрытием при повышенных температурах в 3–5 раз ниже, чем в холодном состоянии. Это покрытие в 2–3 раза долговечнее покрытия из дисульфида молибдена, никеля или серебра.

Покрyтия галлием применяют при изготовлении оптических зеркал. Для приготовления электролита металлический галлий или Ga(OH)₃ растворяют в едком натре из расчета 50 г/л металлического галлия на 1 л. Электролиз ведут при небольшом избытке щелочи при 40–50°C и

$i_k = 0,5$ А/дм² с графитовыми анодами. Выход по току составляет ~35%.

Для покрытия германия и кремния применяют цианистый электролит (в г/л):

Серноокислый галлий	15–18
Цианистый натрий	80–85
Углекислый натрий	8–15

Температура 20°C, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм², pH = 12.

Универсальным электролитом для покрытия медных и стальных деталей служит электролит, содержащий Ga₂(SO₄)₃ (20–40 г/л) и сульфаминовую кислоту (80–100 г/л); pH электролита корректируют до значений 2,0–2,5, добавляя аммиак; $i_k = 50 \div 80$ А/дм², температура комнатная, анод – пластины из платины.

Электролит готовят путем растворения серноокислого галлия в сульфаминовой кислоте. Растворимость серноокислого галлия в воде незначительна, поэтому сначала растворяют сульфаминовую кислоту, а затем в раствор кислоты, нагретый до 70–80°C, добавляют соль галлия при тщательном перемешивании до полного растворения с последующей фильтрацией.

С увеличением содержания Ga₂(SO₄)₃ от 10 до 50 г/л выход галлия по току увеличивается и достигает максимума при $i_k = 80$ А/дм² (1 мкм/мин). С увеличением pH > 2,5 η_k увеличивается, однако при pH = 3,5 на катоде выделяется лишь водород. В процессе работы электролит следует охлаждать, так как происходит местный перегрев и выход по току падает. Катодное восстановление галлия из сульфаматных электролитов происходит с незначительной катодной поляризацией.

На меди, ее сплавах и сталях типа ШХ15 получают покрытия галлием с хорошей адгезией. Для получения хорошей адгезии покрытия на хромистые стали предварительно наносят подслои никеля (0,5 мкм) из сульфатно-хлористого электролита.

Галлиевые покрытия очень мягкие и легко полируются до зеркального блеска. В последнее время их применяют в полупроводниковой технике.

ПОКРЫТИЯ ГЕРМАНИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Гальванические покрытия германия являются полупроводниками и широко применяются в радиоэлектронной промышленности. Осаждение германия ведут из электролита, состоящего из 5%-ного раствора четыреххлористого германия в этиленгликоле при 50–60°C и $i_k = 10 \div 20$ А/дм²; аноды – графитовые пластины. При этом осаждаются темно-серые покрытия с $\eta_k = 2\%$.

Для увеличения отражательной способности покрытий (до 40–43%) их необходимо отжигать при 200–250°C.

Тонкие блестящие покрытия германия на меди получают из щелочного электролита состава, содержащего GeO₂ (3–4 г/л) и KOH (150–170 г/л); температура 20–30°C, $i_k = 1,5 \div 2,0$ А/дм². Известны покрытия сплавами на основе германия. Так, сплав олово – германий (от 10 до 50% Ge) получают из щелочного электролита (в г/л):

NaOH	80–90
GeO ₂ (в пересчете на металл)	0,45–4,5
SnCl ₄ (в пересчете на металл)	40–45

Температура электролита 60–70°C, $i_k = 0,5 \div 1,5$ А/дм², аноды – из олова. Выход по току составляет 15–17%. С увеличением i_k и концентрации GeO₂ в электролите содержание германия в сплаве Sn – Ge возрастает.

Сплав Sb – Ge (9–21% Ge) осаждают из электролита (в г/л):

NaOH	150–180
Na ₂ S	80–100
GeO ₂	2–10
Sb ₂ O ₃	7–10

Температура электролита 50–60°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², аноды – из стали 12Х18Н9Т или платинированного титана. Сплавы Sn – Ge и Sb – Ge бо-

лее стойки против коррозии в соляной кислоте, щелочи, морской воде, чем олово и сурьма.

Сплав германий – медь (<50% Ge) осаждают из цианистого электролита (в г/л):

GeO ₂	3
CuCN	7
KCN (свободный)	40
KOH	4

Температура 15–25°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², аноды медные, $\eta_k = 90 \div 95\%$.

На подложке платины чистый германий осаждают из электролита, содержащего 0,5–5 г GeJ₄ на 50 см³ этиленгликоля. Температура 100–150°C, $i_k = 1,5 \div 2,5$ А/дм². Выход по току германиевых покрытий составляет 10–11%.

ПОКРЫТИЯ МОЛИБДЕНОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

На сталь и другие металлы молибден осаждают из расплава, следующего состава (массовые доли в %):

Хлормолибдат калия	0,2–0,25
Хлористый калий	0,35–0,40
Хлористый натрий	0,35–0,40

Температура 600°C, $i_k = 2 \div 3$ А/дм².

Сплавы молибдена с металлами группы железа осаждают из водных электролитов. Так, сплав молибден – железо (95–97% Mo) наносят на стальные изделия из электролита (в г/л):

(NH ₄) ₂ MoO ₄ (в пересчете на молибден)	27–30
Железо серноокисное (в пересчете на металл)	1–1,5
Лимонная кислота	20
Аммиак	До pH = 4 ÷ 4,5

Температура раствора 50–60°C, $i_k = 0,7 \div 1,0$ А/дм², аноды – из платинированного титана или железа.

Сплавы молибдена с никелем и кобальтом (>15,0% Mo) получают из аммиачных электролитов с применением анодов из никеля, сплава никель – молибден или кобальт – молибден.

Покрyтия обладают малой пористостью и хорошей коррозионной стойкостью особенно в HCl и H₂SO₄. Электроосажденные никельмолибденовые сплавы, содержащие >15% молибдена, являются немагнитными, а при содержании Mo <15% — магнитно-твердыми материалами.

Покрyтия молибденом на меди получают из форматного электролита; содержащего 1–5 г молибдата натрия на 100 мл формамида. Температура 20–25°C, $i_k = 0,04 \div 0,08$ А/дм², анод графитовый. Над поверхностью электролита в ванне постоянно должен поддерживаться поток сухого азота. Добавка SO₄²⁻ (из расчета MoO₃:SO₄²⁻ = 100) улучшает эластичность и внешний вид осадков.

ПОКРyТИЯ ИНДИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

В силу высоких антикоррозионных, антифрикционных и других свойств покрyтия индием и его сплавами широко применяют в технике. В большинстве случаев их получают из тарtratных и трилонатных электролитов. Наиболее оптимальным является следующий состав (в г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в виде металла) . . .	15–20
Битартрат натрия	200–250
(NH ₄) ₂ SO ₄	30–40
NaCl	60–80
NH ₄ OH, мл/л	200–250

Температура комнатная, pH = 9,0 ÷ 10,5, $i_k = 0,5 \div 2,0$ А/дм², анод — из индия или платинированного титана. Катодный выход по току составляет 85–95%, анодный — 100%. Скорость осаждения индия равна 10–20 мкм/ч.

С увеличением концентрации битартрата натрия (рис. 9) значение предельного тока увеличивается, а потенциал восстановления индия на катоде становится более отрицательным, что связано с наличием комплексов, имеющих различные константы нестойкости. Для ионизации индия требуется значительное количество депассиватора

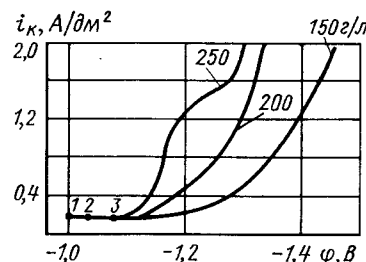


Рис. 9. Кривые катодной поляризации индия при различной концентрации битартрата натрия

(NaCl). Хлористый натрий увеличивает электропроводность электролита и смещает потенциал анода в сторону больших отрицательных значений.

Из трилонатных электролитов наибольшее применение нашел электролит, содержащий (в г/л):

Металлический индий	15–20
Трилон Б	80–100
Сульфат аммония	80–100

Температура комнатная, $i_k = 0,5 \div 1,5$ А/дм², аноды — из индия. Покрyтия получают светлыми, прочность сцепления с основой из меди и коррозионно-стойкой стали хорошая. Сульфат — ион играет роль стабилизатора и буфера, а также обеспечивает необходимую электропроводность и кроющую способность электролита. Адсорбируясь на катоде, он облегчает ориентацию и разряд отрицательно заряженного иона — трилонатного комплекса индия.

Индиевые покрyтия осаждают из цианистого электролита (в г/л):

In(OH) ₃ (в виде металла) . . .	15–30
KCN	140–160
KOH	30–40
Глюкоза	20–30

Температура 15–35°C, pH = 11, $i_k = 10 \div 15$ А/дм², аноды из стали 12Х18Н9Т или платины. Катодный выход по току составляет 50–60%.

Анодный индий поставляется по ГОСТ 10297–75 марок 00; 0; 1 и 2, а серноокислый индий — по ВТУ МГУХП 457–60.

Индий обладает рядом положительных свойств, однако имеет низкую температуру плавления (150°C), поэтому на смену чистых индиевых покрyтий приходят покрyтия сплавами, содержащими индий, которые лишены указанного недостатка.

Сплав индия с никелем, содержащий 18–35% никеля, получают из электролита (в г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в виде металла) . . .	4–5
NiSO ₄ (в виде металла)	40–50
NaC ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	60–70
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	40–50
(NH ₄) ₂ SO ₄	20–30
NH ₄ OH (25%-ный), мл/л	200–250

Температура электролита 18–25°C, pH = 9 ÷ 10,5, $i_k = 0,5 \div 2$ А/дм², аноды — из индия.

Для осаждения сплава индий — цинк используют электролит (в г/л):

Сульфаминовая кислота	50–60
Индий (в виде металла)	10–15
ZnSO ₄	10–15

Температура 40–50°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², аноды — из индия. Осадки содержат 50–75% цинка.

Сплав индий — таллий, содержащий 10–20% таллия, осаждают из электролита (в г/л):

Сульфаминовая кислота	40–50
Индий (в виде металла)	15–20
Таллий серноокислый закисный	1–1,5

Температура 50–70°C, $i_k = 3 \div 5$ А/дм², аноды — из индия. Покрyтия обладают устойчивой сверхпроводимостью при низких температурах.

Антифрикционный сплав индий — свинец, содержащий 50% индия, получают из электролита (в г/л):

Битартрат натрия	250–300
Индий хлористый	13–15
Свинец хлористый	10–30
Натрий хлористый	80–100
Пептон	7–10

Температура электролита 60–70°C, pH = 10,1 ÷ 10,3, $i_k = 0,5 \div 1$ А/дм², аноды — из индия. Увеличение содержания в сплаве индия достигается за счет повышения концентрации свинца в растворе, увеличения i_k и снижения температуры раствора.

ПОКРyТИЯ ТЕЛЛУROM

Теллуromые покрyтия еще не нашли широкого применения, однако механизм их осаждения и составы электролитов известны. Для этих целей применяют электролит, содержащий 200–250 г/л TeCl₄ в 1 л уксусной кислоты. Уксусную кислоту следует тщательно обезвоживать. Катодное пространство от анодного отделяют стеклянной диафрагмой № 2. В качестве анодов применяют платину или теллуrom. Режим электролиза: температура раствора 20–25°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм². Выход по току теллуroma составляет 75–90%. Покрyтия получают темно-серыми, блестящими с хорошей адгезией. В покрyтия имеются примеси хлора от 3 до 8%. Чем выше i_k , тем больше в них хлора. На катоде помимо теллуroma осаждается его соединение с хлором, которое по химическому составу соответствует TeCl₂. Кривые катодной и анодной поляризации теллуroma в хлоридном электролите представлены на рис. 10–11. Теллуromые покрyтия наносят на изделия из графита или угля.

Наряду с уксуснокислым электролитом для электроосаждения теллуroma применяют щелочной электролит (в г/л):

Na ₂ TeS ₃	60–100
NaOH	10–20
Na ₂ S	3–5

Температура 20–60°C, $i_k = 2 \div 4$ А/дм², аноды — из стали 12Х18Н9Т.

Электролит готовят следующим образом. Теллуrom марки Т-А1 растворяют в тиосульфиде натрия. Для приготовления раствора тиосульфида нат-

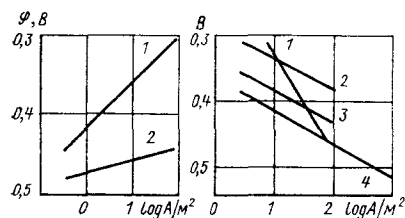
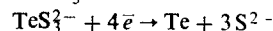


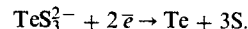
Рис. 10. Кривые катодной поляризации теллура в хлоридном электролите:
1 — 2 г/л Те и 10 г/л HCl; 2 — 15 г/л Те и 25 г/л HCl

Рис. 11. Кривые анодной поляризации теллура в растворе, содержащем 35 г/л HCl:
1 — на компактном теллуре; 2 — на теллуровом осадке, полученном за 0,5 ч; 3 — то же, за 2,5 ч; 4 — то же, за 7 ч

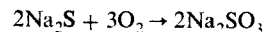
рия в растворе моносульфида растворяют элементарную серу. Катодное восстановление теллура происходит из анионов TeS_3^{2-} :



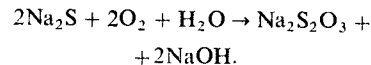
или



Выделяющийся на аноде кислород (при $\phi = 1,6$ В) окисляет Na_2S согласно реакции



или



Катодный выход по току при i_k при $\phi \leq -0,8$ В составляет 90–98%. При больших значениях i_k происходит разряд ионов гидроксидов с выделением кислорода.

Катодная поляризация теллура из щелочного электролита указывает на то (рис. 12), что с увеличением концентрации NaOH в электролите предельный ток осаждения теллура уменьшается, а с повышением температуры электролита резко возрастает. С увеличением температуры или уменьшением концентрации NaOH равновесный потенциал теллура сдвигается в область положительных значений.

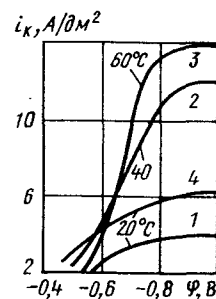


Рис. 12. Кривые катодной поляризации теллура:
1 — 3 — 120 г/л NaOH; 4 — 30 г/л NaOH

ПОКРЫТИЯ РЕНИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Рениевые покрытия широко используются в электронной промышленности вследствие высокой температуры плавления и низкой летучести. Окислы, образующиеся на поверхности рения, обладают высокой проводимостью, что и определяет применение этих покрытий для изготовления электрических контактов, нитей накаливания, термопар и др. Осадки рения, нанесенные на молибден и вольфрам, предотвращают вторичную эмиссию этих металлов, что существенно для ряда

Рис. 13. Микроструктура покрытия рением на меди ($\times 10\,000$)

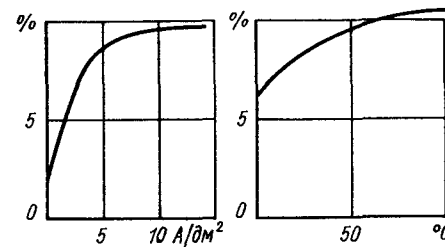


Рис. 14. Зависимость выхода по току от плотности тока в сульфатном электролите ренирования
Рис. 15. Зависимость выхода по току от температуры сульфатного электролита ренирования

изделий электронной техники. Осаждение рения ведут из электролита (в г/л):

KReO_4	10–15
H_2SO_4	10–15
$\text{MgSO}_3(\text{NH}_4)_2$	25–30
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	25–30

Температура 60–85°C, pH = 1–1,5, $i_k = 10 \div 15$ А/дм², перемешивание умеренное, аноды — из платины. С увеличением pH электролита блеск и пластичность покрытий сильно снижаются, и они становятся темными. При понижении температуры и i_k ухудшается внешний вид и механические свойства покрытий. На рис. 13 дана микроструктура гальванического рения.

Сульфат аммония увеличивает проводимость электролита и η_k , особенно при низких i_k (рис. 14 и 15). Серная

кислота способствует снижению pH электролита и получению блестящих и светлых покрытий и увеличению выхода рения по току, а сульфат магния снижает внутренние напряжения в них.

На рис. 16 и 17 показаны кривые катодной поляризации восстановления водорода и рения из сульфатного электролита различной концентрации. Добавки сульфаминовой кислоты резко сдвигают катодную поляризацию водорода в сторону отрицательных потенциалов.

При осаждении рения на никель на поверхности покрытий образуется пленка черных, зеленых или серых продуктов коррозии. Для предотвращения такого явления покрытия подвергают отжигу при 700°C в восстановительной атмосфере или катодной обработке в серной кислоте. Рениевые покрытия наносят на титан, тантал, сталь, медь, графит. Для получения покрытий толщиной > 25 мкм ведут многократное наращивание тонких слоев с термообработкой каждого слоя.

Катодное восстановление рениевых покрытий ведут из аммиачного электролита (в г/л):

Перренат калия (KReO_4)	1–2
Лимонная кислота	50–60
Аммиак	до pH 9,5

Температура раствора 60–70°C, $i_k = 8$ А/дм², аноды — из платины. При этом выход по току $\eta_k = 2\%$.

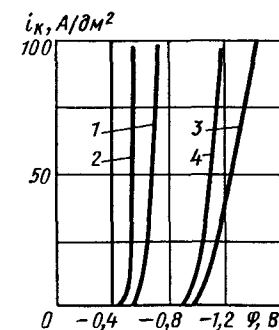
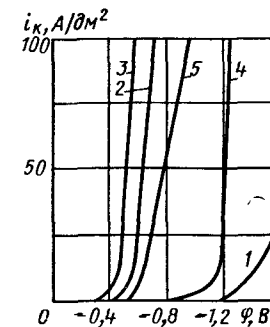
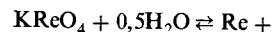


Рис. 16. Кривые катодной поляризации выделения водорода в сульфатном электролите:
1 — 25 г/л H_2SO_4 ; 2 — 100 г/л H_2SO_4 ; 3 — 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 4 — 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Рис. 17. Кривые катодной поляризации рения в сульфатном электролите KReO_4 50 г/л:
1 — без добавок; 2 — 50 г/л H_2SO_4 ; 3 — 100 г/л H_2SO_4 ; 4 — 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 5 — 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_2SO_4 до pH=1



При получении ренийевых покрытий необходимо учитывать влияние внутренних напряжений и склонность их к растрескиванию. Восстановление рения происходит согласно реакции



Восстановление водорода, например, в сульфатном электролите происходит при $\varphi = 1,48$ В. Это означает, что теоретическое выделение рения должно происходить перед разрядом ионов H^+ . Однако выделение рения на катоде практически начинается при $\varphi \geq 1,49$ В.

Под действием ультразвуковых колебаний существенно изменяются структура и свойства ренийевых покрытий. Так, количество включенного в покрытие водорода в ультразвуковом поле снижается в 2 раза, а отрыв пузырьков водорода от катода значительно ускоряется и, следовательно, уменьшается экранизация катода.

Параметры решетки ренийевых покрытий, полученных в ультразвуковом поле, приближаются к параметрам решетки отожженного рения. Кроме этого ультразвук уменьшает количество макро- и микропор в покрытиях, при толщине покрытия 10 мкм они практически без пор. При применении ультразвука значительно расширяется интервал рН, в котором получают качественные покрытия; рН прикатодного слоя стабилизируется и поддерживается равным $\sim 1,5$.

Для получения покрытий рения без напряжения в электролит вводят соли никеля или кобальта. При этом выход рения по току составляет $\sim 90\%$ и покрытия содержат до 15% никеля или кобальта. Для этой цели применяют сернокислотный электролит (в г/л):

KReO_4	15–20
NiSO_4	5–8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50–60

Температура электролита $60–70^\circ\text{C}$, $i_k = 2 \div 4$ А/дм², рН = $2,5 \div 3,0$, аноды — из платины или платинированного титана.

Сплав рений — медь, содержащий до 5% меди, получают из электролита (в г/л):

KReO_4	40–50
H_2SO_4	65–75
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40–45
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1–2

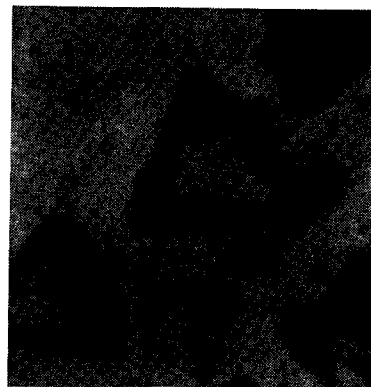
Температура 75°C , $i_k = 70 \div 100$ А/дм², аноды — из платины.

Осаждение рения с хромом ведут из электролита (в г/л):

KReO_4	25–30
H_2SO_4	70–80
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40–50
CrO_3	10–15

Температура электролита $20–30^\circ\text{C}$, $i_k = 80 \div 100$ А/дм². Осадки наносят на медь или никель. Микроструктура сплава рений — хром представлена на рис. 18.

Рис. 18. Микроструктура покрытия сплавом рений — хром на меди ($\times 10000$)



ПОКРЫТИЯ ХРОМОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

ВИДЫ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Основные виды хромовых покрытий: молочное, блестящее, матовое и черное. Покрытия характеризуются высокой химической стойкостью, термостойкостью, склонностью к пассивированию на воздухе, устойчивостью в условиях тропического климата, способностью к растрескиванию в виде сетки и неравномерностью распределения по поверхности. Они неустойчивы к воздействию атмосферы, загрязнений галогеноводородными соединениями. Хромовые покрытия рекомендуются применять для защиты от коррозии деталей из стали, меди и ее сплавов, для повышения поверхностной твердости и износостойкости деталей, а также в декоративных целях.

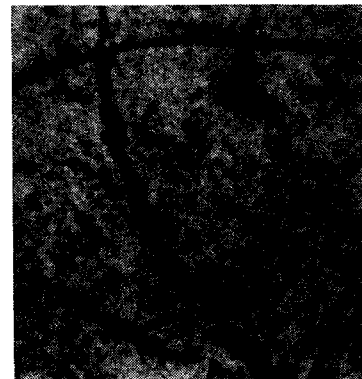
Хромовые покрытия (защитно-декоративные) характеризуются стабильной отражательной способностью (66–70%), высокой коррозионной стойкостью в среде, содержащей сернистые соединения, устойчивостью к неорганическим кислотам, за исключением соляной кислоты. Цвет защитно-декоративного покрытия (без полировки) серебристо-стальной, а с полировкой — серебристый с синеватым отливом.

В зависимости от режима электроосаждения хромовое покрытие может быть блестящим, матовым или пористым. Блестящее покрытие характеризуется твердостью по Виккерсу 750–800 кгс/мм² и отсутствием пор. Пористое покрытие имеет такую же твердость и обладает способностью задер-

живать смазку в слое покрытия. Твердость молочного покрытия 400–500 кгс/мм². Такое покрытие полируется легче, чем покрытие блестящим хромом. Черное покрытие хромом применяют в качестве светопоглощающего. Износостойчивость его такая же, как и блестящего, а коррозионная стойкость в 2 раза выше. Покрытие черное хромовое содержит 56,0% Cr, 0,4% Ni, 0,1% C, 1,25% H и $\geq 26\%$ O. Водород содержится в осадке в виде гидратированного окисла, который удаляется при нагревании до 500°C . Коэффициент отражения черных хромовых покрытий 3,0–3,5.

Для получения твердого покрытия (матового или блестящего) хром наносят послойно и на растрескивающийся

Рис. 19. Микроструктура хрома, полученного из электролита, содержащего 250 г/л CrO_3 , 2,5 г/л SO_4^{2-} ; температура электролита 60°C , $i_k = 28$ А/дм² ($\times 700$)



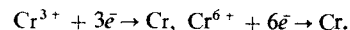
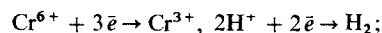
слой (рис. 19) накладывается новый слой, перекрывающий трещины в нижележащем. Напряжения сжатия в покрытии возникают при толщине > 50 мкм. При переменных нагрузках такие покрытия уменьшают (иногда до 70%) прочность стальных (особенно углеродистых) деталей. Причинами этого могут служить хрупкость основного металла в результате диффузии атомарного водорода; собственные напряжения покрытий и др. В отличие от других гальванических покрытий для хромовых существует зависимость между снижением предела выносливости и толщиной покрытия. С увеличением толщины покрытия предел выносливости снижается, например при 30–150 мкм от 28 до 15%. С увеличением i_k от 25 до 100 А/дм² он резко снижается. Предел выносливости хромированных деталей можно повысить, применив предварительную дробеструйную обработку, а подслои меди или никеля при твердом хромировании является вредным (деформируется из-за малой твердости подслоя).

Независимо от вида покрытия в отверстиях, каналах и на других труднодоступных участках деталей со сложным профилем хром, как правило, не осаждается, поэтому следует применять дополнительные аноды.

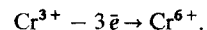
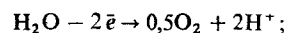
МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА И ЕГО СПЛАВОВ

В процессе катодного восстановления хрома происходит несколько электрохимических реакций. Конечными продуктами электролиза хромовой кислоты являются соединения трехвалентного хрома, водород и металлический хром.

Таким образом, при электролизе водного раствора хромовой кислоты в присутствии посторонних анионов происходит разложение воды и хромового ангидрида. На катоде одновременно проходят реакции



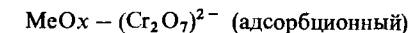
На свинцовом аноде протекают два процесса:



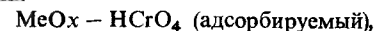
При поляризации катода до значений, не превышающих предельного тока, происходит одна реакция — неполное восстановление хромовой кислоты ($\text{Cr}^{6+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$). При повышенной концентрации серной кислоты скорость реакции восстановления хромовой кислоты для разных металлов различна, что объясняется физико-химическими свойствами оксидной пленки, возникающей на катоде. На поверхности титана она менее пориста, чем на стали, что вызывает сдвиг потенциала реакции неполного восстановления хромовой кислоты в сторону отрицательных значений. На титане водород выделяется при $\phi = -0,626$ В, а на стали при $\phi = -0,78$ В.

При снижении поляризации кинетика этой реакции изменяется (обратный ход). Значение предельного тока оказывается меньшим, чем при прямом снятии катодной поляризации (рис. 20), так как хром покрывается оксидной пленкой в результате взаимодействия с хромовой кислотой. Следовательно, оксидная пленка на свежесаженном хроме регулирует кинетику катодных реакций. При $i_k < i_{пр}$ эта пленка разрушается.

При погружении катода или деталей в раствор хромирования на их поверхности моментально образуется первичная пассивирующая пленка, способная адсорбировать анионы хромовой кислоты.



или



где MeOx — условное обозначение пассивированного металла.

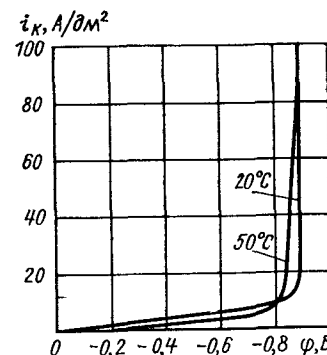
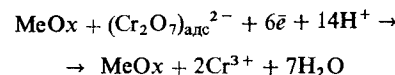
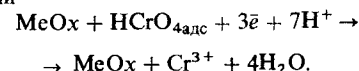


Рис. 20. Кривые обратной катодной поляризации (условия см. на рис. 19)

Ввиду того, что эта пленка обладает электронной проводимостью, электроны после включения тока начинают подходить к адсорбированным анионам кислоты и их восстанавливать:

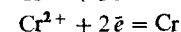
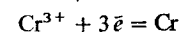
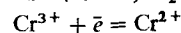
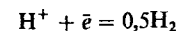
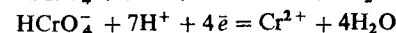
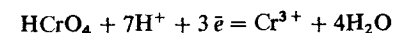
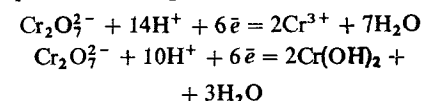


или



Эти электрохимические реакции быстро приводят к уменьшению числа ионов H^+ и увеличению числа катионов Cr^{3+} в прикатодном слое. Вследствие этого у катода зарождаются мелкодисперсные положительно заряженные частицы $\text{Cr}(\text{OH})_3$, адсорбирующиеся на поверхности катода. Поэтому на первичную пленку начинает накладываться вторичная катодная пленка, вызывающая быстрое повышение потенциала до разряда ионов H^+ . С образованием вторичной катодной пленки и повышением скорости разряда ионов H^+ , а также выделением металлического хрома устанавливается потенциал катода почти одинаковый для всех металлов (от $-0,75$ до $-0,85$ В). При этих потенциалах теоретически

могут происходить все основные электрохимические реакции:



На втором этапе катодного процесса наряду с непосредственным разрядом ионов водорода происходит электрохимическое восстановление хрома из компонентов пленки, соприкасающейся с металлом катода $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ и } \text{Cr}^{3+}]$. Двухвалентные ионы хрома в общем катодном процессе играют промежуточную роль, обеспечивая постоянство состава катодной пленки во время электролиза. При этом внешняя сторона пленки непрерывно пептизируется и переходит в раствор, а с внутренней ее стороны расходуются катионы и гидроокись трехвалентного хрома.

Катодные пленки, образующиеся при осаждении блестящих хромовых покрытий, имеют компактную структуру и покрывают всю поверхность катода сплошным слоем. При этом потенциал разряда H^+ на хромовом электроде при средних и высоких i_k должен быть менее $-0,75$ В. Быстрое накопление газообразного водорода на микровыступах способствует микровыравниванию и возникновению блеска осадков.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ХРОМИРОВАНИЯ

В системе хром — блестящий никель через микротрещины в хроме ускоряется коррозионный процесс блестящего никеля. Поэтому никель следует защи-

щать менее пористым и не напряженным хромом. Такие покрытия хромом получают из электролита, состоящего из хромового ангидрида (250–300 г/л) и серной кислоты (2,5–3,5 г/л). Режим электролиза: $i_k = 15 \div 60$ А/дм²; температура электролита 75–80°C, аноды — из свинца или сплава Pb–Sb. Катодный выход по току равен 0,1–0,5 мкм/мин.

Для получения покрытий блестящего и беспористого хрома применяют электролит (в г/л):

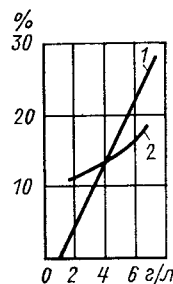
CrO ₃	230–250
SrSO ₄	1,5–2,0
K ₂ SiF ₆	3–5

Температура 60–65°C, $i_k = 20 \div 25$ А/дм². Такой электролит называют саморегулирующимся. Концентрация ионов (SO₄²⁻) регулируется автоматически посредством ограниченной растворимости сульфата стронция, вводимого в электролит в виде твердой фазы.

В таком электролите соотношение концентраций CrO₃ и катализатора (SO₄²⁻ + SiF₆²⁻) должно находиться в пределах от 92:1 до 140:1. С увеличением температуры электролита от 50 до 65°C осадки получают менее пористыми, но полублестящими или матовыми, а при K₂SiF₆ = 4,5 г/л — с трещинами. С увеличением содержания сульфат-ионов (в обычном электролите хромирования) структура осадков изменяется от волокнисто-столбчатой до слоистой. Переход молочного покрытия хромом в блестящее по мере увеличения в электролите концентрации SO₄²⁻ от 0,02 до 0,15 моля/л сопровождается сильным измельчением элементов структуры.

При понижении температуры или повышении i_k осаждающийся металл растрескивается. Как видно из рис. 21, с увеличением концентрации SO₄²⁻ значительно увеличивается выход по току, чем с увеличением концентрации SiF₆²⁻ и улучшается процесс кристаллизации.

Рис. 21. Зависимость выхода по току от концентрации ионов SO₄²⁻ (1) и SiF₆²⁻ (2) (содержание CrO₃ равно 240 г/л, температура электролита 70°C и $i_k = 1$ А/дм²)



Внешний вид хромовых покрытий зависит от природы металла основы и метода обработки его поверхности. На стали и цинковых сплавах осаждаются более матовые покрытия (даже на полированной поверхности), чем на меди или никеле при равных условиях электролиза и шероховатости поверхности деталей.

Микротрещиноватый хром по обычному хрому наносят из электролита (в г/л):

Хромовая кислота	250–270
Кремнефтористоводородная кислота	0,5–0,7
Серная кислота	1,5–2,0
Селенат натрия	0,015
Трехвалентный хром	0,5–1,0

Температура электролита 50–55°C, $i_k = 25–50$ А/дм².

На 1 см покрытия имеется не менее 500–700 пересекающихся трещин.

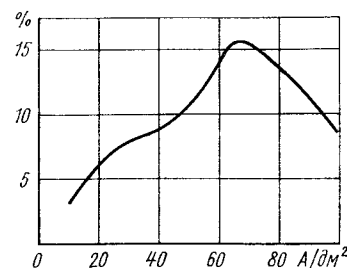


Рис. 22. Зависимость выхода по току от плотности тока при восстановлении черного хрома

Вместо микротрещиноватого хрома наносят иногда микропористый хром (до 1 млн. пор на 1 см² поверхности). Осаждение ведут из обычных или саморегулирующихся электролитов. Подслой никеля наносят из электролитов, содержащих непереводящиеся частицы (окислы, сульфаты, силикаты и т. д.) размером 0,02–0,5 мкм. Поскольку эти частицы являются нетокопроводящими, хром на них не осаждается и в тонких слоях (толщина 1–2 мкм) образуются микропоры.

Электролитический хром в своем составе содержит включения гидрида (CrH). Со временем он разлагается и объем хромовых осадков уменьшается на 15–16%, что приводит к образованию трещин, расположенных нормально к основе.

За рубежом беспористые покрытия хромом (при толщине 9–12 мкм) с высокой коррозионной стойкостью получают из электролита, содержащего:

CrO ₃	250–300
H ₂ SO ₄	2,0–2,5

Температура электролита 30–35°C, $i_k = 30 \div 35$ А/дм².

Покрытия черным хромом осаждают из электролита (в г/л):

CrO ₃	250–300
Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 5H ₂ O	50–60
Na ₃ AlF ₆	0,2–0,3

Температура 15–20°C, $i_k = 5 \div 15$ А/дм², время выдержки 15–30 мин. В начале электролиза необходима повышенная сила тока $i_k = 35 \div 50$ А/дм² (1–2 мин).

Детали, неработающие в вакууме и при повышенных температурах, после черного хромирования пропитывают индустриальным маслом. Черные покрытия хромом осаждают на такие металлы (или покрытия) как хром, медь, никель, серебро, олово, цинк и их сплавы.

Электролиты для черного хромирования должны быть тщательно очищены от сульфатов. Содержание

Cr³⁺-ионов следует поддерживать в них за счет изменения соотношения S_a:S_к в пределах 1–1,5. С увеличением этого соотношения содержание Cr³⁺ уменьшается. Выход по току при $i_k = 25 \div 50$ А/дм² и $t = 20 \div 25^\circ\text{C}$ практически не изменяется и составляет ~ 0,35 мкм/мин (рис. 22).

Износостойкость осадков черного покрытия такая же, как и блестящего, а коррозионная стойкость — вдвое выше. При $t > 500^\circ\text{C}$ происходит отслаивание черного покрытия. Для увеличения блеска детали рекомендуется покрывать маслами и лаками.

Некачественные хромовые покрытия удаляют погружением в соляную кислоту или ее раствор, либо в щелочной электролит. Однако растворы соляной кислоты вызывают растрескивание стали (особенно легированной и высокоуглеродистой), поэтому хромовые покрытия большой толщины следует удалять анодным растворением.

Для снятия хрома со стали, меди, латуни или никеля применяют 5–20%-ный раствор HCl при 20–70°C в зависимости от толщины покрытия и вида подложки. При этом скорость растворения покрытия составляет ~ 100–200 мкм/ч.

С никелевого подслоя и легированных сталей хром снимают в растворе NaOH (150–200 г/л) на аноде при 20–30°C и напряжении 4 В; катоды стальные. Для удаления хрома с цинкового литя применяют раствор, содержащий Na₂S (20–30 г/л) и NaOH (20–30 г/л) при 20–25°C и $i_a = 1 \div 2$ А/дм².

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ХРОМИРОВАНИЯ

Высокоскоростное хромирование

Для наращивания покрытий значительной толщины широко применяют электролит следующего состава (в г/л):

CrO ₃	350–400
NaOH	40–60
H ₂ SO ₄	2,0–2,5

Режим электролиза: $i_k = 50 \div 100$ А/дм², температура электролита 18–25°C.

Хром из этого электролита осаждается с $\eta_k = 30–33\%$ (обычно $\eta_k = 20 \div 25\%$). Покрытие обладает меньшими внутренними напряжениями, высокой твердостью (до 900 кгс/мм²) и износостойкостью.

Для высокоскоростного хромирования применяют саморегулирующийся электролит, содержащий (в г/л):

Хромовый ангидрид	400–450
Углекислый кальций	10–12
Оксид магния	0,8–1,0

При этом $i_k = 100 \div 140$ А/дм², скорость осаждения составляет 0,18–0,25 мм/ч ($\eta_k = 33 \div 35\%$); микротвердость покрытий достигает ~1100 кгс/мм² (при $i_k = 100$ А/дм²). При введении в электролит MoS₂ (5–10 г/л) износостойкость покрытий при трении скольжения (в паре с бронзами) увеличивается до значений, характеризующих износостойкость хрома в паре с чугуном. Указанные электролиты можно заливать в ванны без дополнительной футеровки.

Анодно-струйное хромирование осуществляют при высокой плотности тока (до 300 А/дм²) и скорости осаждения хрома до 0,3 мм/ч. В большинстве случаев этот метод применяют с целью местного восстановления нарушенных покрытий на крупногабаритных деталях и деталях со сложным

профилем. Для этого используют электролит, содержащий CrO₃ (220–250 г/л) и H₂SO₄ (5–6 г/л). Режим электролиза указан в табл. 27.

Качественные по внешнему виду покрытия получают при определенном соотношении между плотностью тока, температурой и скоростью потока. При повышении i_k необходимо увеличить температуру и скорость потока электролита. С увеличением скорости потока и повышением температуры улучшается равномерность осаждения хрома. С увеличением i_k от 50 до 150 А/дм² зернистость осадков растет, а с повышением температуры от 50 до 65°C и скорости потока от 50 до 100 см/с уменьшается.

Хромовые покрытия, полученные в стандартном электролите анодно-струйным способом при $i_k = 100$ А/дм², $t = 55^\circ\text{C}$ и скорости потока 50 см/с, обладают лучшими антифрикционными свойствами, чем полученные при обычных условиях при $i_k = 50 \div 60$ А/дм² и $t = 55^\circ\text{C}$. Наиболее оптимальное расстояние между анодом и катодом при анодно-струйном хромировании равно 15–30 мм, а диаметр отверстий в анодах 4–5 мм. Поверхность отверстий должна составлять 20% от рабочей поверхности анода.

Хромирование в проточном электролите обеспечивает осаждение равномерных покрытий по микрорельефу. Однако при таком способе необходимо поддерживать равномерное распределение тока, так как в процессе электролиза электролит наполняется пузырьками водорода и кислорода, что снижает электропроводность электролита.

Хромирование с использованием реверса. Осаждение покрытий ведут из тетрахроматного электролита (в г/л):

Оксид хрома	350–380
Едкий натр	50–60
Серная кислота	2–2,5

Режим электролиза: плотность тока прямого и обратного направления 60–

120 А/дм², катодный период 3–9 мин, анодный период 3–9 с, температура электролита 15–25°C.

С увеличением отношения $t_k:t_a$ выход по току достигает максимального значения при $t_k:t_a > 60$. При повышении i_k и t_k увеличивается газонасыщение осадка (рис. 23). Хрупкость осадков увеличивается при увеличении i_a и t_a . Максимальная микротвердость хромовых покрытий с применением реверса составляет ~1100 кгс/мм². При реверсивном хромировании осадки получают практически без трещин. При увеличении анодного периода наблюдается уменьшение напряжения в покрытии.

Ультразвуковое хромирование. Основным преимуществом такого процесса является равномерная шероховатость поверхности покрытия (при стационарном хромировании).

Для ультразвукового хромирования обычно используют тетрахроматный электролит (в г/л):

Хромовый ангидрид	360–400
Серная кислота	1,5–2,5
Едкий натр	40–60
Сахар	1,5–2,0

Температура 18–20°C, интенсивность ультразвука 1,25–1,5 Вт/см², частота 18–25 кГц.

Ультразвук позволяет повысить i_k до 200 А/дм² (при обычных условиях $i_k = 70$ А/дм²), что, в свою очередь, позволяет увеличить производительность процесса.

Применение ультразвука способствует получению более эластичных покрытий, обладающих большими силами сцепления (в 2–4 раза) с основой, снижению внутренних напряжений в 1,5 раза, повышению износостойкости и коррозионной стойкости осадков и отказаться от применения подслоев металлов перед хромированием.

Многослойные покрытия Cu–Ni–Cr. Система хром–блестящий никель имеет низкую коррозионную стойкость. Основная причина этого состоит

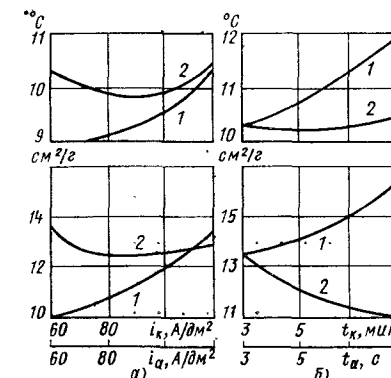


Рис. 23: Зависимость газонасыщения (в см³/г) осадков хрома:

а – от плотности тока; 1 – $i_k = 60$ А/дм², $t_k = 3$ мин, $t_a = 3$ с; 2 – $i_k = 120$ А/дм², $t_k = 3$ мин, $t_a = 3$ с; б – от периодов; 1 – катодно при $t_a = 3$ с; 2 – анодно при $t_k = 3$ с

в том, что блестящий никель, осаждаемый из электролита в присутствии добавок, содержащих серу, является электрохимически более активным, чем матовый никель. Поэтому между активным блестящим никелем и пассивным пористым хромом в агрессивной среде возникают короткозамкнутые локальные элементы, ускоряющие коррозию никелевого слоя.

Это обстоятельство привело к разработке различных никельхромовых покрытий, в которых никелевые подслои осаждаются в несколько стадий и имеют дифференцированные свойства. Одним из таких покрытий является двухслойное никелевое, для получения которого требуется, чтобы в нижнем слое не было сернистых включений. При наличии двух слоев никеля с неодинаковой электрохимической активностью в верхнем слое возникает коррозия. Обычно коррозия начинается с пор хрома и проникает в глубь осадка до второго слоя никеля.

Наиболее коррозионно-стойкие покрытия получают при наложении двойного слоя никеля с соотношением по

27. Режимы анодно-струйного хромирования

$t, ^\circ\text{C}$	Скорость потока, см/с	$i, \text{А/дм}^2$
20	100	50; 75; 100; 125; 150
50		44; 77; 108; 164
60		60; 85; 110; 136
50	50	39; 70; 100; 160
60		31; 53; 75; 100; 122

толщине 90% полублестящего (матового) и 10% блестящего (на практике 60:40). Для нанесения нижнего слоя никеля используют электролит (в г/л):

Никель сернокислый	240–280
Никель хлористый	40–50
Кислота борная	30–40
Бутандиол-1,4 (35%-ный раствор), мл/л	0,5
Сульфасалициловая кислота	0,5–1,0
Формалин (40%-ный раствор), мл/л	0,3–0,8

Температура 50–60°C, pH = 4,0 ÷ 5,0, $i_k = 2 \div 7$ А/дм².

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СПЛАВОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА

Электроосаждение сплава хромо-молибден. Одним из способов интенсификации процессов хромирования является сплавообразование. Осаждение сплава Cr–Mo ведут из электролита (в г/л):

Хромовый ангидрид	250–260
Серная кислота	20–25
Молибденовая кислота	20–30

Температура 40–45°C, $i_k = 40 \div 50$ А/дм².

При этом получают качественные осадки хрома, содержащие до 1% Мо, выход по току в 2 раза выше, чем при обычном хромировании.

Влияние молибденовой кислоты и значений i_k на состав сплава и выход

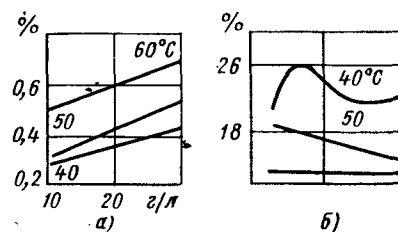


Рис. 24. Влияние концентрации (в г/л) молибденовой кислоты на содержание (массовые доли в %) Мо в сплаве Cr–Mo (а) и выход по току (б)

по току показано на рис. 24. С увеличением содержания молибдена — ионов в растворе увеличивается содержание молибдена в сплаве. Скорость катодного восстановления сплава при 60°C практически не изменяется с увеличением концентрации молибденовой кислоты и остается в пределах, указанных для стандартного хромового электролита ($\eta_k = 13 \div 15\%$), но при 40°C выход сплава Cr–Mo достигает 22–26%.

Покрyтия сплавом хром — молибден по коррозионным свойствам и внешнему виду не уступают обычным хромовым покрyтиям.

Покрyтия сплавом Cr–Ni–Fe обладают повышенной жаропрочностью и стойкостью к окислению. Состав электролита (в г/л):

Хромовый ангидрид	200–250
Углекислый кальций	40–60
Сернокислый кальций	30–40
Сернокислое железо	40–50
Сернокислый никель	150–200

Режим электролиза: $i_k = 8 \div 12$ А/дм², температура 20–25°C, pH = 0,2 ÷ 0,5, аноды — из свинца или никеля. При этом получают качественные покрyтия, содержащие 93,5% Cr, 5,5% Fe и 0,5–1% Ni. При толщине 20 мкм (на стали) сплав выдерживает 300 ч в среде соляного тумана без появления очагов коррозии основы и изменения внешнего вида.

Содержание никеля в покрyтии повышается с увеличением его в электролите, но выход по току снижается до 14%. При повышении i_k от 10 до 50 А/дм² ($t = 20^\circ\text{C}$) η_k увеличивается от 18 до 30%, но получают неплотные губчатые осадки. При температуре выше 25°C η_k падает до 8–12% и в покрyтиях появляется мелкая сетка трещин, кроме того, увеличивается содержание никеля в сплаве и уменьшается содержание железа в нем. По мере уменьшения кислотности содержание никеля в осадке уменьшается, но η_k увеличивается при pH = 1 ÷ 2 осадки шелушатся и отслаиваются.

Композиционные электрохимические покрyтия на основе хрома получают из стандартных электролитов с добавкой порошков SiO₂ (корунд КО-7) или TiB₂, ZrB₂ и др. Так, например, для осаждения хрома непосредственно на алюминий применяют электролит (в г/л):

CrO ₃	150–200
H ₂ SO ₄	0,5–1,5
SiO ₂ (аморфный или порошкообразный субмикронных размеров)	5–45

Режим электролиза: $i_k = 5 \div 50$ А/дм², температура 40–75°C, продолжительность процесса 1–3,5 ч. Вместо SiO₂ можно добавлять ZnB₂ или другое труднорастворимое вещество, например TiO₂ (размер частиц 0,1 мкм). Покрyтия содержат до 1–1,5% (объемные доли) TiO₂ или ZnO₂. Они имеют повышенную твердость по Кнуппу (1550–2300 кгс/мм²).

Чтобы обеспечить распределение микрочастиц твердых добавок, необходимо перемешивать электролит, частота вращения мешалки 50–100 об/мин. Поверхностно — активные вещества «Прогресс» и «Хромин» не-

сколько повышают содержание частиц второй фазы в покрyтии.

Композиционные электрохимические покрyтия на основе хрома применяют для повышения термо- и износостойкости стальных изделий, работающих в условиях трения и повышенных температур, но при пониженных ударных нагрузках.

ДЕФЕКТЫ ПОКРЫТИЙ

При отсутствии у деталей контакта с подвеской или катодной штангой, при малой плотности тока и наличии на анодах окисных хроматных пленок при окислении подслоя никеля во время его полирования получают неравномерное покрyтие, возможно его отсутствие.

Матовость и пригары на покрyтии возникают при высокой плотности тока; из-за недостаточной рассеивающей способности электролита (следует применять защитные катоды); при снижении или повышении концентрации хромового ангидрида, или недостатке кремнефтористого калия.

Причинами плохого осаждения или полного отсутствия хрома в углубленных местах могут быть недостаточная плотность тока, плохой контакт или

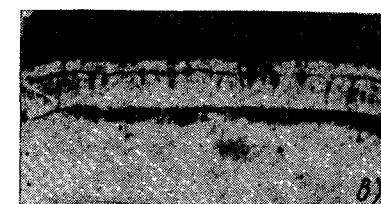
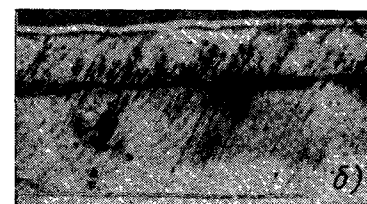
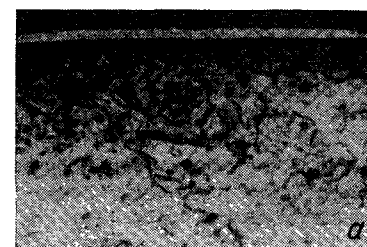


Рис. 25. Поперечный разрез хромового покрyтия на стали (а), трехслойного покрyтия на бронзе (б), термообработанного трехслойного покрyтия (в)

неудачная конструкция подвески; избыток серной кислоты и наличие газовых пузырей.

Темные полосы и точки на покрытии имеют место при наличии в металле пор и раковин; при недостатке серной кислоты и большом выделении водорода на катоде; при недостатке сернокислого стронция.

Шелушащиеся и шероховатые покрытия получают при плохой подготовке поверхности деталей перед хромированием, при загрязнении электролита твердыми частицами или органическими соединениями, при снижении температуры электролита.

Образование трещин в покрытии связано с наличием в стальных изделиях температурных напряжений, возникающих в результате закалки.

Помимо указанных основных недостатков и неполадок, возникающих при нанесении покрытий хромом или сплавами на его основе, следует отметить влияние некоторых металлов на процесс хромирования или состав осадков. Так, сернокислый аммоний ухудшает рассеивающую способность электролита, но повышает стойкость к износу, блеск и эластичность хромовых покрытий. Углекислый кобальт несколько улучшает рассеивающую способность, но ухудшает внешний вид покрытий.

Соли ртути улучшают рассеивающую способность электролита и повышают твердость покрытий. Фтористый стронций повышает твердость, но ухудшает блеск покрытий. Сульфаминовая кислота улучшает механические свойства покрытий. Пиридин и диметиламин ухудшают рассеивающую способ-

ность электролитов, но увеличивают твердость и сопротивление износу.

При длительной работе свинцовых нерастворимых анодов в электролите постепенно накапливается хромат свинца, выпадающий на дно ванны в виде шлама. Поэтому для повышения механической прочности и коррозионной стойкости анодов в свинец добавляют ~6% Sb или 2% Sb и 2% Ag.

В процессе электролиза необходимо обеспечивать надежность контакта анода со штангой ванны. Недопустимо применение анодов, подвешенных на крючках и продетых в отверстия, так как контакт должен быть постоянным. Новые аноды следует вводить в ванну под током. Для обеспечения контакта анодов со штангой ванны целесообразно использовать медную пластину, покрытую свинцом (толщина слоя 50–100 мкм). Для улучшения рассеивающей способности сернокислотных электролитов одновременно с анодами из сплава Pb–Sb–Ag рекомендуется зашивать аноды из армко-железа. В случае применения стальных анодов содержание железа в ванне хромирования составляет < 10 г/л при декоративном и < 30 г/л при твердом покрытии. Однако примеси железа ухудшают качество хромовых покрытий.

На рис. 25 представлен поперечный разрез хромового покрытия на стали с подслоем меди 3–5 мкм, а также трехслойного покрытия Cu–Ni–Cr на бронзе БрОЦ4–3 в исходном состоянии и после термообработки при 300°C в течение 2 ч. Пористость покрытий после термообработки уменьшается, а их толщина несколько увеличивается.

ПОКРЫТИЯ МАРГАНЦЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Марганец по своим физико-химическим свойствам ближе к железу, поэтому покрытия марганцем и его сплавами рассмотрены в этой главе.

Марганцевые покрытия имеют серый цвет с красноватым оттенком и температуру плавления 1260°C. Качественные полублестящие покрытия марганцем можно получать толщиной до 1,5 мм. В основном их применяют для специальных целей.

Для осаждения марганца используют сульфатный раствор, который готовят из электролитического марганца, обезвоженной серной кислоты и газообразного аммиака. Состав электролита (в г/л):

Марганец	50–75
Сульфат аммония	150–200

Режим электролиза: температура комнатная, pH = 9,7 ÷ 10,5, $i_k = 5 \div 10$ А/дм², аноды — из платины или графита. Роль ионов аммония сводится к превращению их при выделении водорода в гидрат аммиака и подавлению диссоциации последнего, что препятствует образованию растворимых аммиачных компонентов марганца, способных разряжаться на катоде.

Без сульфата аммония осаждение марганца невозможно, так как происходит загрязнение катодного осадка гидратом или окислом марганца. Аммиачный комплекс образуется согласно реакции:



ПОКРЫТИЯ МАРГАНЦЕМ, ЖЕЛЕЗОМ, КОБАЛЬТОМ И ИХ СПЛАВАМИ

Отличительной чертой электролиза марганцево-аммонийных растворов является то, что система сама создает в реакционной зоне вещество, вступающее в реакцию с марганцем при таких значениях pH раствора, при которых на катоде преимущественно выделяется марганец.

Максимум марганца, переходящего в осадок, наблюдается при pH ≈ 9,5 и содержании в электролите 1 н. сульфата марганца и 1 н. сульфата аммония. Чем выше концентрация аммиака в электролите, тем больше значение отрицательного потенциала восстановления марганца. Такая же зависимость имеет место и при увеличении времени электролиза.

Этилендиамин, как и аммиак, является слабым основанием и способен обеспечивать электролиз марганца в приведенном электролите. Для предотвращения окисления марганца в момент введения этилендиамина (10 н.) в электролит следует вводить соляной или сернокислый перекристаллизованный гидроксилламин (0,5 г/л).

Покрытия из этилендиаминовых электролитов представляют γ-модификацию марганца, не содержат гидратов и имеют правильную кристаллическую структуру. При введении в такие электролиты сульфитной серы (0,1–0,2 г/л SO₂) выделяется γ-марганец (как и в аммонийных электролитах).

Нашел применение и следующий электролит (в г/л):

MnSO ₄ · 5H ₂ O	180–250
(NH ₄) ₂ SO ₄	140–150

Кислота щавелевая	15–20
Кислота селенистая	0,1–0,2
Моющее средство «Прогресс»	0,3–0,5

Режим электролиза: температура 15–25°C, $i_k = 10 \div 15$ А/дм², pH = 6 ÷ 7, $\eta_k = 90 \div 95\%$, аноды — из платины или графита.

Для поддержания pH и состава электролита на дно ванны помещают мелкоизмельченный металлический марганец. Если вместо селенистой кислоты вводить селенат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ (0,5–5 г/л), то можно получать блестящие покрытия толщиной до 1 мм. При фосфатировании марганцевых покрытий значительно повышается их коррозионная стойкость.

Катодные восстановления марганца можно вести и из формиатного электролита содержащего (в г/л):

Mn(HCOO) ₂	33–35
HCOONH ₄	50
H ₂ SeO ₃	0,1

Режим электролиза: $i_k = 2 \div 5$ А/дм², температура комнатная, pH = 7,5. При $i_k < 2$ А/дм² содержание селена в осадке уменьшается до 0,5%. В осадок селен поступает в основном в виде MnSe и только незначительно в виде элементарного селена. Уменьшение селена в осадках с увеличением i_k объясняется малой концентрацией H₂SeO₃ и достижением предельной температуры электролита < 50°C и на η_k не влияет, а повышение i_k от 2 до 25 А/дм² способствует резкому повышению η_k — от 10 до 40%. При введении H₂SeO₃ наблюдается падение η_k от 80 до 40%. Средний выход по току составляет 60% при $i_k = 2 \div 4$ А/дм², pH = 7,5, $t = 20^\circ\text{C}$ и содержании H₂SeO₃, равном 0,1 г/л. Резкое увеличение η_k при наличии H₂SeO₃ объясняется высокой поляризацией выделения водорода, т. е. выделение марганца начинается при малых i_k , когда разряд ионов водорода затруднен.

Катодная реакция получения марганцевых покрытий состоит из нескольких ступеней: растворения катода и восста-

новления адсорбированного кислорода; разряда ионов водорода; восстановления ионов Mn²⁺ до Mn⁰, дальнейшего разряда ионов H⁺, восстановления Mn²⁺ до Mn⁰ и гидролиза Mn²⁺ до Mn(OH)₂ на катоде; образования пленки Mn(OH)₂, которая вызывает начало разряда ионов Mn²⁺ до Mn⁰.

Сплав марганец-кобальт с содержанием до 50% Mn осаждают из электролита (в г/л):

Марганец сернокислый	250–300
Кобальт сернокислый	15–20
Аммоний сернокислый	75–85

Режим электролиза: температура электролита 20–25°C, $i_k = 5 \div 4$ А/дм², pH = 4 ÷ 5. Электролиз ведут с разделением катодного и анодного пространства диафрагмой.

Сплав Mn – Ni, содержащий до 50% марганца, осаждают из электролита (в г/л):

Марганец сернокислый	200–250
Аммоний сернокислый	75–90
Никель сернокислый	20–25
Селенистая кислота	0,1

Режим электролиза: температура 18°C, $i_k = 3 \div 5$ А/дм², pH = 6 ÷ 6,5, аноды — из свинца. Добавка селенистой кислоты сильно увеличивает выход по току.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗОМ

Железнение (осталивание) в большинстве случаев применяют для восстановления размеров дорогостоящих деталей, а также для получения коррозионно-стойких покрытий. Решающим фактором при железнении стальных деталей является прочное сцепление покрытия с основой.

При подготовке под покрытие перлит растворяется медленнее, чем мартенсит или троостит, которые, выделяя водород из электролита, вступают во взаимодействие с кислородом. Но поскольку в поверхностном слое зака-

ленной стали образуется плотная пленка окислов, то она почти не травится в сильноразбавленных кислотах до тех пор, пока не разрушится, после чего растворение такой стали идет беспрепятственно.

Для износостойкого железнения деталей применяют электролит (в г/л):

FeCl ₂ · 4H ₂ O	300–330
HCl	1,5–2

Режим электролиза: температура электролита 75–80°C, $i_k = 3 \div 5$ А/дм², соотношение $S_d : S_k = 1 : 1 \div 2 : 1$, аноды — стальные полосы в чехлах из стеклоткани марки ТСФ-9л.

В ванне железнения детали выдерживают без тока в течение 10–30 с с целью прогрева и разрушения пассивной пленки. Затем подвеску с деталями устанавливают на катодной штанге при $i_k = 3 \div 5$ А/дм², и в течение 10 мин значение i_k доводят до расчетной (10–20 А/дм²). После осталивания детали промывают в горячей воде, нейтрализуют в 5–10%-ном растворе каустической соды и снова промывают в горячей воде.

Кислотность электролита корректируют с учетом того, что за 1 А/ч расходуется 0,8 г кислоты.

Для износостойкого железнения применяют электролит с pH = 0,1, содержащий FeCl₂ · 4H₂O (450–500 г/л). Режим электролиза: температура электролита 40–80°C, $i_k = 5 \div 20$ А/дм², аноды стальные.

С повышением температуры уменьшается наводороживание и увеличивается выход по току газообразного водорода, выделяющегося в виде пузырьков на катоде. С ростом температуры увеличиваются размеры области когерентного рассеяния, уменьшается плотность дислокаций и размеры микроискажений покрытий железа.

Несмотря на то, что водородное перенапряжение снижается с ростом температуры, наводороживание осадка уменьшается, что связано с изменением

адсорбции водорода на поверхности растущих кристаллов. С повышением температуры блокирующее влияние водорода уменьшается, размеры когерентного рассеяния увеличиваются, а плотность дислокаций и микроискажения уменьшаются. Другой причиной, облегчающей условия формирования осадка, является уменьшение перенапряжения для железа с повышением температуры.

Увеличение i_k способствует уменьшению наводороживания. С увеличением pH уменьшается выход по току газообразного водорода, что связано с уменьшением концентрации ионов гидроксидов у катода. Таким образом, водород является одним из основных факторов, влияющих на формирование осадка, и препятствует росту кристаллов, измеляя субмикроструктуру.

Перспективным является проточное осталивание деталей в электролите, содержащем 650 г/л хлористого железа при 80°C. Скорость протекания электролиза в пространстве между анодом и катодом составляет < 15 см/с. Концентрация соляной кислоты равна 2–2,5 г/л, $i_k = 40 \div 60$ А/дм², расстояние между анодом и катодом составляет 2,5 мм.

На катодную поляризацию существенно влияет скорость протекания электролита (рис. 26). Из проточного электролита осаждение железа происходит

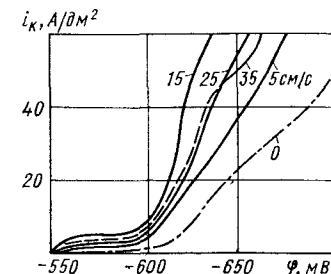


Рис. 26. Зависимость катодной поляризации (2,56 г/л HCl) от скорости протекания электролита

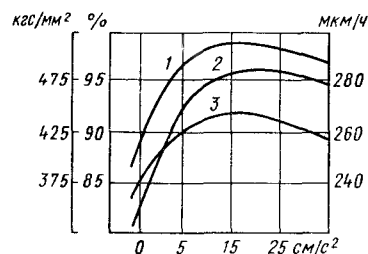


Рис. 27. Зависимость выхода по току и твердости осадков железа от скорости протекания электролита ($i_k = 20$ А/дм²; температура 80°C, содержание HCl равно 2,0 г/л): 1 — выход по току; 2 — твердость; 3 — скорость осаждения (мм/ч)

при больших положительных значениях потенциала, чем в непроточном. Причиной этого служит уменьшение зашлачивания прикатодного слоя, что приводит к уменьшению количества образующейся гидроокиси железа и созданию условий для более интенсивного разряда ионов железа и применения более высоких плотностей тока.

С увеличением скорости движения электролита от 0 до 5 см/с средний выход по току возрастает до 97,6% против 87,9% в стационарных условиях (рис. 27). С изменением скорости движения электролита от 5 до 25 см/с твердость покрытия составляет 440–500 кгс/мм² и максимальна при 25–35 см/с. При стационарном режиме и $i_k = 20$ А/дм² твердость равна 300–400 кгс/мм².

Мягкие и блестящие покрытия железом применяют в некоторых случаях как подслои под кобальт, никель или хром. Наибольшее использование нашел для этой цели электролит (в моль/л)

FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,5
H ₂ SO ₄	0,0375
H ₃ BO ₃	0,5
(C ₂ H ₅)NH·HCl	2

Режим электролиза: температура электролита 18–30°C, $i_k = 1 \div 3$ А/дм², аноды — из железа. Микротвердость

таких осадков 280–320 кгс/мм². Катодный выход покрытия железом составляет 93–95%, а анодный 100%; рН электролита должно поддерживаться в пределах 2,7–2,9.

В процессе электролиза на аноде возможно окисление Fe²⁺ до Fe³⁺, что вызывает пятнистость или почернение катодных осадков и появление на аноде легко снимаемого шлама, поэтому аноды следует помещать в чехлы из хлорина или стеклоткани. Наилучшие результаты получают при использовании анодов из армо-железа или стали, содержащей не более 1% углерода.

Не менее перспективным для блестящего железнения является электролит (в г/л):

Fe(SO ₃ NH ₂) ₂	120–150
H ₃ BO ₃	25–30
Диэтанолламин	0,1
Моющее средство «Прогресс», мл/л	0,4

Режим электролиза: температура электролита 18–20°C, $i_k = 4 \div 10$ А/дм², аноды из армо-железа, рН = 1,65.

Перемешивание электролита сжатым воздухом недопустимо, так как это приводит к окислению. Микротвердость покрытий, получаемых при $i_k = 2 \div 5$ А/дм², составляет 220–250 кгс/мм², а блеск 60–70%.

ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Хромистые стали обладают (10–30% Cr) высоким сопротивлением окислению и коррозии. Для гальванических покрытий Fe–Cr применяют электролит (в г/л):

Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	160
FeSO ₄ ·7H ₂ O	30–50
NH ₂ CH ₂ COOH	150
H ₂ CrO ₄	0,5

Режим электролиза: температура электролита 20°C, рН = 2,3, $i_k = 7 \div 12$ А/дм², $\eta_k = 20 \div 26\%$, анод —

из стали 12X17. Готовый электролит следует прокипятить и проработать в течение 3–5 дней, так как образование комплекса хрома с гликолем требует определенного времени.

Для приготовления электролита в дистиллированной воде растворяют сульфат хрома зеленой модификации, добавляют гликоколь и полученный раствор кипятят в течение 30 мин, затем охлаждают и добавляют FeSO₄. Буферные свойства электролита в процессе работы не ухудшаются, так как гликоколь обеспечивает сохранение нужной кислотности. С увеличением концентрации Cr₂(SO₄)₃ содержание хрома в сплаве увеличивается от 4 до 22%, а η_k падает от 65 до 35%.

С увеличением FeSO₄·7H₂O при тех же условиях электролиза содержание железа в сплаве увеличивается от 60 до 90%, η_k возрастает до 44%, но качество покрытий ухудшается. При содержании железа в сплаве, равном 85–90%, покрытие темнеет на воздухе и при толщинах 15–20 мкм отслаивается от подложки. Наилучший состав сплава Fe–Cr обеспечивается при 25–35% хрома.

По мере увеличения концентрации Fe³⁺ в растворе содержание хрома в сплаве падает, а η_k возрастает вследствие восстановления части Fe³⁺ до Fe²⁺ ионами Cr²⁺ за счет неполного восстановления Cr³⁺ на катоде и увеличения общей концентрации железа в растворе. С повышением температуры относительно содержание хрома в сплаве уменьшается, и покрытия становятся темными. При увеличении плотности тока η_k и содержание хрома в сплаве возрастают, однако при $i_k > 12$ А/дм² в покрытиях толщиной ≥ 20 мкм имеются значительные микротрещины.

Для предупреждения гидролиза трехвалентных солей железа, образующихся при окислении Fe²⁺ кислородом воздуха, в электролит добавляют щавелевую кислоту. Микротвердость покрытий Fe–Cr составляет 550–600

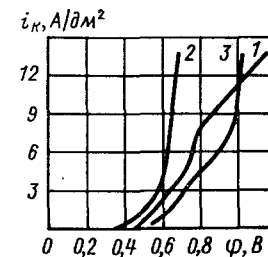


Рис. 28. Кривые катодной поляризации (совместно с H₂):

1 — хрома из электролита, содержащего Cr₂(SO₄)₃ (130 г/л) и NH₂CH₂COOH (150 г/л); 2 — железа из электролита, содержащего FeSO₄ (27 г/л) и NH₂CH₂COOH (150 г/л); 3 — сплава Fe–Cr из электролита, содержащего Cr₂(SO₄)₃ (130 г/л); FeSO₄ (27 г/л) и NH₂CH₂COOH (150 г/л)

кгс/мм². Испытания покрытий железом — хром в тумане 3%-ного раствора NaCl при 30°C указывает на то, что эти покрытия имеют более высокую стойкость к коррозии, чем электролитическое железо.

При совместном осаждении обоих металлов (рис. 28) скорость восстановления ионов хрома несколько повышается, а железа — резко уменьшается. Это объясняется тем, что при наличии соли хрома в электролите η_k снижается за счет облегчения выделения водорода. Потенциал выделения водорода на сплаве ниже, чем на чистом железе.

Для изготовления анодов вместо стали 12X17 можно применять магнетит. Свинец не рекомендуется использовать, так как он окисляется, что приводит к резкому ухудшению качества осадков и снижению η_k . Анодные потенциалы стали 12X17 и магнетита даже при малых i_a сдвигаются в область положительных значений (рис. 29). С повышением i_a скорость растворения анодов уменьшается и достигает минимума при 7 А/дм², что связано с пассивацией поверхности анодов. При более высоких значениях i_a растворение анодов увеличивается за счет механи-

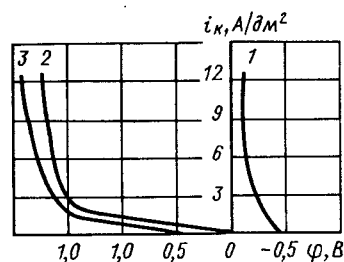


Рис. 29. Кривые анодной поляризации армко-железа (1), стали 12Х17 (2) и магнетита (3) в электролите, содержащем FeSO_4 (27 г/л), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (130 г/л) и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (150 г/л)

ческого разрушения пассивной пленки пузырьками кислорода.

Скорость растворения анода из стали 12Х17 значительно выше, чем анода из магнетита, при прочих равных условиях электролиза (рис. 30). С увеличением i_a количество хрома в электролите практически остается без изменения, концентрация железа имеет минимальное значение при $i_a \approx 8$ А/дм².

Сплав Fe — Cr — Ni, содержащий 8—17% Cr и 13—20% Ni (остальное Fe), осаждают из электролита (в г/л):

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50—60
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	250—280
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100—110
Мочевина	150—180
H_3BO_3	25

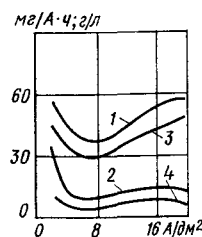
Режим электролиза: температура электролита 50°C, pH = 2,1, $i_k = 6 \div 16$ А/дм², анод — из платины, $\eta_k = 15 \div 25\%$.

Для осаждения сплава Fe — Cr — Ni, содержащего 19—25% Cr, 6—7% Ni (остальное — железо) применяют электролит (в г/л):

$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35—40
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	310—400
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50—60
Нитрат натрия	60—70
Фторид натрия	5—10

Режим электролиза: температура электролита 35—40°C, pH = 1,6 $\div$ 1,8,

Рис. 30. Зависимость скорости растворения анода и концентрации металлов в электролите от анодной плотности тока; 1 — сталь 12Х17; 2 — магнетит; 3, 4 — концентрация железа и хрома в электролите



$i_k = 15 \div 20$ А/дм², аноды — из стали хромоникелевой, $\eta_k = 35 \div 45\%$.

Для осаждения сплава Fe — Cr — Ni, применяют электролит (в г/л):

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	29—46
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	140—160
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	55—85
Сульфаминовая кислота	220—250

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, pH = 1,4 $\div$ 1,6, $i_k = 5 \div 10$ А/дм², аноды — из графита, $\eta_k = 18 \div 25\%$. Состав сплава: 18—25% Cr, 12% Ni, остальное — железо.

Хлоридный электролит используют для осаждения сплава Fe — Cr — Ni (7—20% Cr, 5—30% Ni, остальное — железо). Электролит содержит (в г/л):

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20—40
$\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	160—180
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—70
NH_4Cl	200

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, pH = 2,0, $i_k = 10 \div 30$ А/дм², $\eta_k = 30 \div 40\%$, аноды — из платины.

При увеличении содержания солей металлов в электролите количество железа в сплаве увеличивается, а хрома и никеля уменьшается. В хлоридном электролите при этом увеличивается содержание хрома в осадках. С увеличением содержания никеля в сульфатном и триэтаноламинном электролитах увеличивается и его количество в осадках.

Для осаждения сплава Fe — Cr — Ni (с малым содержанием железа) за рубежом применяют электролит (в г/л):

NiSO_4	150—200
CrO_3	200—250
FeSO_4	50—70
CaCO_3	50—60
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10—15

Режим электролиза: температура электролита 20°C, $i_k = 10 \div 40$ А/дм², аноды — из платинированного титана или свинца. Состав покрываемых осадков: 6—10% Fe, 0,5—1% Ni, остальное — хром.

Перемешивать такой электролит нежелательно, так как при этом увеличиваются внутренние напряжения в покрытиях и ухудшается их адгезия к подложке. Сульфат кальция повышает рассеивающую способность и предотвращает растрескивание покрытий, а CaCO_3 способствует увеличению электропроводимости раствора.

С повышением i_k и температуры электролитов (кроме сульфатного) увеличивается η_k . При толщине покрытий > 6 мкм их адгезия ухудшается. На никеле и хrome адгезия покрытий Fe — Ni — Cr лучше, чем на стали. Отжиг покрытий при 1100°C в атмосфере аргона снижает их пористость. В качестве добавок, уменьшающих водородную хрупкость, применяют сахарин (0,2—0,3 г/л) и Н-толуолсульфонамин (0,25 г/л).

Известен электролит (в г/л):

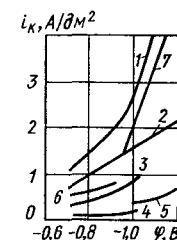
$\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$	350—500
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	75—150
FeSO_4	30—40
NiSO_4	70—90

Режим электролиза: температура электролита 20°C, $i_k = 1 \div 20$ А/дм², pH = 2 $\div$ 2,2, аноды — из стали 12Х18Н9Т. Покрытие Fe — Cr — Ni содержит 15—34% Cr, 5—10% Ni, остальное — железо.

На рис. 31 представлена катодная поляризация сплава и восстановления Fe, Cr, Ni. Зависимости внутренних напряжений от i_k , их микротвердости и содержания хрома в покрытиях даны на рис. 32 и 33.

Микротвердость покрытий возрастает с увеличением количества хрома

Рис. 31. Кривые катодной и парциальных поляризаций (без учета водорода pH = 2 $\div$ 2,2; температура электролита 20°C): 1 — сплава Fe — Cr — Ni; 2 — железа; 3 — хрома; 4 — никеля; 5 — хрома из электролита без солей железа и никеля; 6 — никеля из раствора NiSO_4 (460 г/л); 7 — железа из раствора FeSO_4 (60 г/л)



и достигает 650 кгс/мм² для сплава, содержащего 30% Cr и 8% Ni. Все покрытия имеют микроструктуру с размером зерен $10^{-5} - 10^{-6}$ см. После отжига при 1100°C покрытия Fe — Ni — Cr рекристаллизуются и становятся немагнитными.

Сплавы железо — фосфор перспективны для восстановления и повышения износостойкости деталей машин. Осаждение таких покрытий ведут в электролите (в г/л):

Хлорид железа	150—180
Гипофосфит натрия	10—15
Соляная кислота	До pH = 0,8

Режим электролиза: температура электролита 50—60°C, $i_k = 30 \div 50$ А/дм², аноды — из стали или платины,

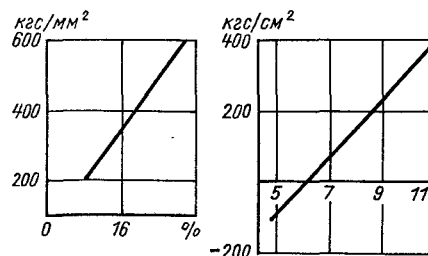


Рис. 32. Зависимость твердости осадков от содержания хрома в сплаве

Рис. 33. Зависимость внутренних напряжений от плотности тока

скорость осаждения 0,2–0,3 мм/ч. Электролит позволяет получать качественные покрытия толщиной до 1 мм. Содержание фосфора в сплаве 8–10%. Микротвердость покрытий Fe–P составляет 600–800 кгс/мм².

Увеличение i_k приводит к получению трещинообразных покрытий, особенно при низкой концентрации хлорида железа, высокой кислотности и повышенной температуре электролита. С увеличением i_k микротвердость покрытий повышается до 900 кгс/мм².

Гипофосфит натрия существенно влияет на качество покрытий. Наилучшие результаты получают при содержании гипофосфита натрия, равном 10–20 г/л. Если его количество < 7 г/л, то осадки имеют низкую микротвердость и плохой внешний вид. Кроме того, гипофосфит натрия способствует восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Термообработка покрытий Fe–P при $t > 350^\circ C$ в течение 1 ч приводит к повышению микротвердости до 1800 кгс/мм². Температура ниже 300°C не влияет на микротвердость. При $t > 700^\circ C$ твердость также практически не изменяется. Термообработанные покрытия Fe–P, например на стали 45, хорошо противостоят схватыванию и задирам в условиях сухого трения и обладают высокой износостойкостью.

Сплав железо – углерод с незначительными добавками легирующих элементов по своему составу приближается к углеродистым сталям. Покрытия таким сплавом обладают лучшими механическими свойствами, чем обычные железные покрытия. Для восстановительного ремонта деталей применяют электролит (в г/л):

Железо хлористое	450–500
Натрий хлористый	80–100
Соляная кислота	1,5–3,5
Глицерин	60–100
Сахар	30–50

Режим электролиза: температура электролита 75–85°C, $i_k = 10 \div 20$

А/дм², аноды – из стали. Сплав содержит до 0,5% С.

Добавки глицерина и сахара повышают износостойкость покрытий Fe–C, но отрицательно влияют на качество сцепления покрытий с чугуном и сталью. Поэтому покрытия следует отпускать при 300–750°C. При нагреве до 700°C полностью исчезает слоистость осадков Fe–C, а при 900°C происходит срастание покрытия с основным металлом. После термообработки в масле покрытия (~0,7% С) имеют твердость ~ 470 кгс/мм². Структура таких покрытий представляет собой игольчатый мартенсит и троостит.

ПОКРЫТИЯ КОБАЛЬТОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

По коррозионной стойкости кобальтовые покрытия практически не отличаются от никелевых, но их стойкость к истиранию значительно больше, чем последних. Ввиду высокой стоимости, кобальтовые покрытия для антикоррозионных целей не применяют, а используют при изготовлении рефлекторов, зеркал, ювелирных изделий.

Кобальтовые покрытия могут быть осаждены из сернокислых, хлоридных, сульфаминовых, фторидных и других электролитов (в г/л):

1. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	450–500
$NaCl$	15–20
H_3BO_3	40–45

Режим электролиза: температура электролита 20–40°C, $i_k = 4 \div 10$ А/дм², $\eta_k = 95 \div 100\%$.

2. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	300–400
H_3BO_3	30–45
HCl	До pH = 2,3 ÷ 4,0

Режим электролиза: температура электролита 55–70°C, $i_k = 5,0 \div 6,5$ А/дм², $\eta_k = 86 \div 98\%$.

3. $Co(SO_3NH_2)_2$	250–260
H_3BO_3	30–35
NaF	4–5

Режим электролиза: температура электролита 25°C, $i_k = 3 \div 12$ А/дм², pH = 5,2, $\eta_k = 60 \div 100\%$, перемешивание умеренное.

В большинстве случаев кобальт осаждают из сульфатных электролитов. Для этой цели применяют электролит (в г/л):

$CoSO_4$	300–500
H_3BO_3	40–45
$NaCl$	15–20

Режим электролиза: температура электролита $40 \pm 5^\circ C$, $i_k = 4 \div 6$ А/дм², аноды – из кобальта по ГОСТ 123–67, $\eta_k = 95 \div 98\%$.

Для ускоренного кобальтирования используют электролит (в г/л):

$CoSO_4$	280–320
Муравьиная кислота	64–66
Муравьинокислый натрий	39–42
Сернокислый натрий	70–75
Сернокислый аммоний	3–4

Режим электролиза: температура электролита 90–95°C, $i_k = 10 \div 15$ А/дм²; анод – из свинца, pH = 2,0 ÷ 2,5. Скорость осаждения 25–30 мкм/мин. Микротвердость покрытия ~ 600–750 кгс/мм². Микроструктура кобальтовых покрытий представлена на рис. 34.

С повышением температуры ($t > 70^\circ C$) облегчается катодный процесс, так как происходит активирование поверхности из-за увеличения скорости растворения или разрушения адсорбционных окисных слоев, обуславливающих самопассивирование кобальта. Чем выше i_k , тем больше сплошность покрытия. Но при низких температурах (20–30°C) с увеличением i_k происходит рост кристаллов. Это объясняется уменьшением ингибирующего действия водорода. Об этом свидетельствует как увеличение η_k , так и резкое уменьшение содержания водорода в осадках. Микротвердость покрытий с повышением температуры значительно снижается (от 450 при 25°C до 200 кгс/мм² при 40°C), но

повышается их пластичность (в сернокислом электролите).

С увеличением i_k ориентация кристаллов меняется. Так, при $i_k = 15$ мА/см² имеем плоскость 1010, а при $i_k = 50$ мА/см² плоскость 0001. В сульфатных электролитах возможно соосаждение $Co(OH)_2$ на катоде.

Для блестящего кобальтирования применяют электролит (в г/л):

$CoSO_4$	180–200
CH_3COONH_4	30–35
CH_3COOH	1
Формальдегид	3
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	0,2

Режим электролиза: температура электролита 25–40°C, $i_k = 3 \div 6$ А/дм². Электролиз в большинстве случаев ведут с использованием литых кобальтовых анодов. Состав литых анодов: $Co > 98\%$, $Ni < 0,75\%$, $F < 1,4\%$, $S < 0,04\%$, $C < 0,06\%$, $P < 0,007\%$, $Si < 0,07\%$.

Ионы никеля, меди, железа, марганца не мешают электролизу, а $Cd > 1$ мг/л, $As > 3$, $Sb > 10$ и $Hg > 1$ мг/л являются вредными примесями. Указанные примеси удаляют с помощью H_2S при pH = 4 путем кристаллизации и осаждения.

Сплав кобальт – вольфрам применяют в качестве жаростойких, коррози-

Рис. 34. Микроструктура кобальтового покрытия ($i_k = 15$ А/дм²)



онно-стойких и магнитно-жестких покрытий. Для осаждения сплава, содержащего менее 50% W, используют электролит (в г/л):

CoSO ₄	15
Na ₂ WO ₄	100
Аммоний лимоннокислый	35–50

Режим электролиза: температура электролита 20–40°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды отдельные из вольфрама и кобальта или из платины.

Введение CoSO₄ в электролит с Na₂WO₄ приводит к сдвигу поляризации в сторону положительных значений. При совместном разряде Co и W (рис. 35) имеет место деполяризация для обоих компонентов. С повышением температуры катодная поляризация резко уменьшается. С увеличением i_k выход по току падает в результате возрастания скорости выделения водорода на катоде, а повышение температуры ведет к росту η_k . Содержание вольфрама в сплаве мало зависит от i_k . Внешний вид и структура покрытия в первую очередь зависят от температуры электролита. Так, при 40–60°C они плотные и блестящие, а при 20°C – серого цвета и без блеска. Сплав Co – W имеет гетерогенную структуру, состоящую из ε-твердого раствора вольфрама в кобальте и химического соединения Co₃W. Последняя фаза имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 5,130$ Å, $c = 4,13$ Å, что вполне согласуется с диаграммой состояния системы Co – W.

Сплав Co – Cu применяют в качестве защитных и защитно-декоративных, а также специальных износостойких. Осаждение ведут из электролита (в г/л):

Co	3,5
Cu	1,5
Na ₄ P ₂ O ₇	20–25
(NH ₄) ₃ C ₄ H ₅ O ₇	35–40

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, pH = 8, $i_k =$

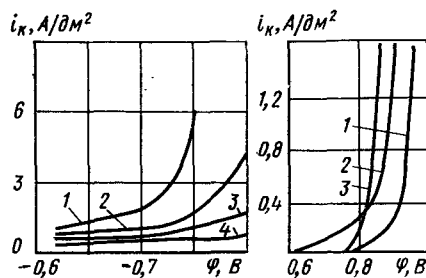


Рис. 35. Кривые суммарной (1) и парциальных поляризаций восстановления ионов Н⁺ (2), Co²⁺ (3) и WO₄²⁻ (4) при 40°C

Рис. 36. Кривые катодной поляризации в электролите, содержащем цитрат аммония (40 г/л) и пирофосфат натрия (25 г/л): 1 – меди (0,455 г/л); 2 – меди (0,455 г/л) и кобальта (4,55 г/л); 3 – кобальта (4,55 г/л)

$= 0,3 \div 0,4$ А/дм², аноды – из стали 12Х18Н9Т или графита. Состав осадков: 20–40% Cu, остальное – кобальт.

При увеличении суммарной концентрации металлов в электролите увеличивается содержание меди в сплаве, так как константа нестойкости пирофосфатного комплекса меди изменяется при этом больше, чем у кобальтового.

С увеличением i_k увеличивается содержание кобальта в сплаве, что объясняется сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений.

С увеличением цитрата аммония содержание меди в сплаве увеличивается и η_k уменьшается. При увеличении pH в покрытии уменьшается содержание меди, так как при этом образуются более прочные пирофосфатно-аммиачные комплексы меди.

Потенциал восстановления сплава Co – Cu располагается между потенциалами чистых металлов (при $i_k = 0,2$ А/дм²), причем потенциал чистой меди сдвигается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует о восстановлении меди с деполяризацией, а кобальта – со сверхполяриза-

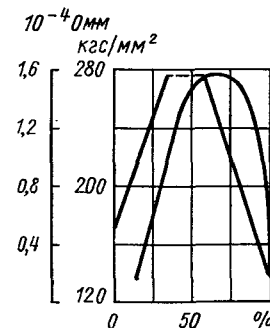


Рис. 37. Зависимость твердости сплава Co – Cu и удельного электросопротивления от содержания меди в сплаве (в %)

цией (рис. 36). Зависимость микротвердости и электросопротивления от состава сплава дана на рис. 37.

Сплав Co – Ru обладает хорошей контактной проводимостью и высокой коррозионной стойкостью. Осаждение сплава на основе металлов платиновой группы позволяет снизить расход последних. Катодное восстановление сплава ведут из электролита (в г/л):

Хлористый кобальт	10–15
Рутений	1,0–1,5
Хлористый аммоний	75–85
Хлористый калий	3,8

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, $i_k = 4 \div 7$ А/дм², pH = 1,5 ÷ 1,8. Электролиз ведут при

перемешивании и разделенном анодном и катодном пространствах. Анодное пространство заполняют раствором соляной кислоты. В качестве анодов используют платину. Покрытия содержат 19–21% Ru.

Выход по току сплава Co – Ru снижается с увеличением концентрации рутения в электролите, что связано с уменьшением перенапряжения водорода. Хлористый аммоний, изменяя катодную поляризацию, значительно улучшает сцепление покрытий с подложкой, даже при больших толщинах (30–40 мкм). Без этой добавки покрытия при толщине 1 мкм легко отслаиваются.

Сплав Co – Ru отличается большой химической стойкостью по сравнению с осадками кобальта или сплава Co – Ni. Микротвердость покрытий Co – Ru (18–25% Ru) составляет 900–1500 кгс/мм² (кобальтовых 450–500 кгс/мм²). В покрытиях возникают напряжения сжатия. С увеличением i_k эти напряжения уменьшаются. При $i_k = 4$ А/дм² они равны 1200 кгс/см², а при $i_k = 7$ А/дм² – 670 кгс/см²; толщина покрытия в обоих случаях составляет 6 мкм. Покрытия Co – Ru обладают значительно большей износостойкостью при истирании, чем чистые кобальтовые; износ покрытия за 1 ч соответственно равен 0,022 и 0,45 мкм.

ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЕМ

Никелевые покрытия применяют в различных отраслях промышленности как в качестве подслоя, так и самостоятельно для защитно-декоративных и специальных целей. Они характеризуются твердостью ≥ 150 кгс/мм², значительной коррозионной стойкостью и хорошей отражательной способностью (58–62%), удельным электро-сопротивлением $8,3 \cdot 10^{-2}$ Ом·м.

Никелевые покрытия наносят на медь, железо и их сплавы, а также на титан, вольфрам и другие металлы. На стальные детали наносят подслои меди. Покрытия никелем могут быть блестящими, износостойкими, черными. Помимо никелевых широко применяют покрытия такими сплавами, как Ni – Co, Ni – Zn, Ni – Cu, Ni – Ru, Ni – Fe и др.

Обычные никелевые покрытия осаждают из электролита (в г/л):

NiSO ₄ ·7H ₂ O	140–200
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30–40
H ₃ BO ₃	25–40
Na ₂ SO ₄	60–80

Режим электролиза: температура электролита 20–55°C, pH = 5,2, $i_k = 0,5 \div 2,0$ А/дм², аноды – из никеля. Твердость получаемых покрытий 160–200 кгс/мм², сопротивление разрыву 3500–3800 кгс/см², удлинение 30%, отражательная способность 30–40%. Микроструктура покрытия никелем представлена на рис. 38 и 39.

Блестящие никелевые покрытия получают из электролита (в г/л):

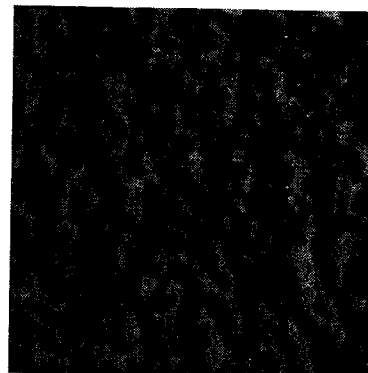
NiSO ₄ ·7H ₂ O	250–300
H ₃ BO ₃	35–40
NaCl	10–15
Бутиндиол-1,4 (35%-ный)	0,5
Формалин (40%-ный)	0,5–1,0
Хлорамин Б	2,0–2,5

Режим электролиза: pH = 4,5 ÷ 5,5; температура электролита 40 ± 5°C, $i_k = 2 \div 3$ А/дм², pH = 5,1 ÷ 5,4. Микротвердость покрытий ~ 400 кгс/мм², сопротивление разрыву 4000–5000 кгс/см², удлинение 10–20%, отражательная способность 65–75%.

Для твердого никелирования используют электролит (в г/л):

NiSO ₄ ·7H ₂ O	180
NH ₄ Cl	25
H ₃ BO ₃	30

Рис. 38. Микроструктура никелевого покрытия, полученного из электролита Уоттса при 50°C и $i_k = 2,5$ А/дм² на механически обработанной меди ($\times 10\,000$)



Покрытия никелем

Режим электролиза: температура электролита 40–55°C, pH = 5,6 ÷ 5,9, $i_k = 2 \div 10$ А/дм², аноды – из никеля. Твердость покрытий 350–550 кгс/мм², сопротивление разрыву 10 000 кгс/см², удлинение 5–8%.

При катодной поляризации никеля (рис. 40) из сульфатного электролита предельный ток $i_k = 2$ А/дм². При этом потенциал осаждения никеля составляет ~ 0,07–0,1 В. Достигнув предельного тока, катодная поляризационная кривая резко смещается в сторону отрицательных значений, и на катоде наблюдается обильное выделение водорода.

Бутиндиол-1,4 в количестве 0,5 г/л сильно влияет на ход катодной поляризации, изменяя равновесный потенциал, а также увеличивает предельный ток. Это объясняется тем, что бутиндиол-1,4 блокирует определенные участки катодной поверхности и тормозит процесс осаждения никеля.

В растворе сернокислого никеля пассивация такого анода наступает при небольших значениях i_a . Смещение анодного потенциала в сторону положительных значений увеличивает скорость растворения никеля (активное

Рис. 39. Микроструктура никелевого покрытия, полученного из электролита Уоттса с добавкой сахарина 1 г/л и барбитуровой кислоты 0,09 г/л ($\times 20\,000$)

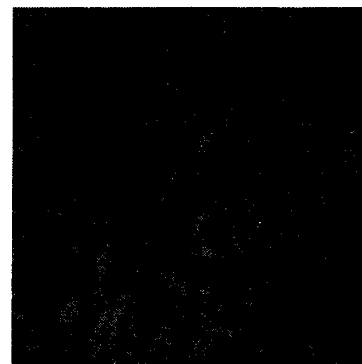
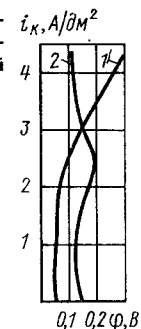


Рис. 40. Кривые катодной поляризации никеля в электролите Уоттса (1) и с добавкой 0,5 г/л бутиндиола-1,4 (2)



состояние). В транспассивном состоянии (рис. 41) скорость растворения анода снова повышается, но становится неустойчивой. Незначительное смещение потенциала в сторону положительных значений приводит к еще большей пассивации, которая сопровождается выделением кислорода и уменьшением скорости растворения никеля, что в конечном итоге влечет за собой снижение концентрации ионов никеля в растворе и повышение кислотности в прикатодном слое. На рис. 42 показана зависимость состояния никелевого анода от pH электролита. При малых значениях pH на катоде большая доля тока расходуется на выделение водорода, и процесс никелирования может

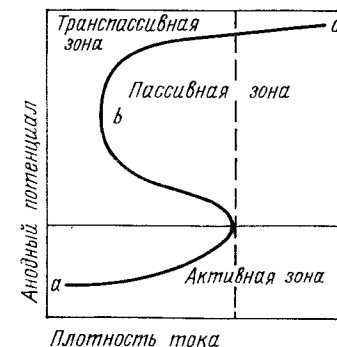


Рис. 41. Схема изменения состояния никелевого анода при постоянных значениях ϕ и i_a (по шкале логарифмов)

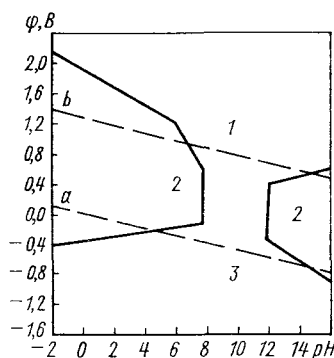


Рис. 42. Зависимость состояния никелевого анода от pH среды:
1 — пассивность; 2 — коррозия; 3 — стойкость

прекратиться вообще. При больших значениях pH осаждаются хрупкие и шероховатые покрытия, так как происходит защелачивание прикатодного слоя и соосаждение гидратированных солей никеля.

В сернокислых электролитах не следует применять приспособлений (подвесок) из меди, потому что растворяясь, они загрязняют электролит (рекомендуется использовать стальные). Нормальное соотношение $S_a : S_k = 2 : 1$. Аноды необходимо предварительно зачищать от шлама стальными щетками и загружать в ванну только в чехлах.

Для улучшения растворимости никелевых анодов в электролиты вводят активаторы NaCl или KCl. Никелевые аноды должны проходить термообработку с целью получения зерен никеля с размерами 40–50 мкм, что способствует равномерному растворению анодов. На скорость растворения никеля, а также на качество покрытий не малое влияние оказывает форма анодов. Эллиптические и ромбовидные аноды обеспечивают большую равномерность катодных осадков, чем простые (пластины), кроме того, они более экономичны. По мере растворения ромбовых анодов поверхность при электролизе увеличивается.

Постоянное соотношение анодной и катодной поверхностей в электролите трудно поддерживать в случае применения только растворимых анодов, поэтому рекомендуется увеличивать площадь анодов с тем, чтобы обеспечить лучший выход по току.

При малых значениях i_k , низкой температуре, неправильном включении полюсов тока и наличии солей азотной кислоты в электролите никель на деталях не осаждается или они покрываются мажущим черным налетом. Недостаточное обезжиривание деталей, взаимная их экранировка, неправильное расположение анодов или нарушение контакта отдельных анодов приводит к частичному покрытию деталей.

При больших значениях pH и i_k покрытие имеет желтый оттенок, а на кромках деталей образуется зеленый осадок гидратов окиси никеля. При больших значениях i_k и малой концентрации NaCl аноды покрываются коричневой или черной пленкой.

Губчатые крупнокристаллические покрытия получают при недостатке H_2SO_4 , избытке сернокислой меди или больших значениях i_k , а темные полосы на покрытии возникают при наличии мышьяка. Хрупкие покрытия с темными пятнами осаждаются при недостатке серной кислоты в электролите и больших значениях i_k . Высокая пористость на покрытии имеет место при пониженной температуре, повышенных значениях i_k , загрязнении электролита органическими примесями и солями железа.

Пассивность покрываемого металла возникает при никелировании нержавеющей сталей или никелевых сплавов. Для разрушения пассивной пленки следует вести предварительную катодную обработку в обычной ванне химического обезжиривания с дальнейшей активацией в упомянутых растворах (70–80 г/л NaCN) непосредственно перед никелированием.

Перерывы в процессе никелирования приводят к образованию расслаиваю-

щихся покрытий с низкой адгезией. Основной причиной образования шероховатых покрытий является загрязнение электролитов шламом, пылью, полировочной пастой и т. д. При непрерывной фильтрации электролит очищается от загрязнений. Шероховатые покрытия получают при накоплении солей кальция и магния (применение артезианской воды). Последние следует отфильтровывать из используемых вод при высоких pH.

Загрязнение никелевых ванн органическими веществами (вследствие попадания масла с деталями, загрязнений от облицовочных материалов ванны, разложения блескообразователей и др.) приводит к получению ряда дефектов на покрытии. Очистку электролитов от таких загрязнений необходимо вести посредством активированного угля.

Примеси хрома (Cr^{3+}) из электролита удаляют, добавляя 1,2 г/л перманганата калия (до исчезновения розовой окраски) и 2,4 г/л основного карбоната свинца и доводя pH до 5,5 с помощью углекислого никеля.

От примесей железа электролит очищают посредством окисления его (при $pH = 3,5 \div 4$) и осаждения в виде $Fe(OH)_3$ подщелачиванием до $pH = 6$. Медь удаляют осаждением на гофрированный катод при $i_k = 0,1$ А/дм² или посредством фильтрации через слой порошкообразного металлического никеля. Цинк удаляют добавлением взмученного мела или гашеной извести до получения $pH = 6,1 \div 6,3$ с дальнейшей фильтрацией электролита. Недопустимыми примесями в электролитах никелирования также являются (в г/л):

Марганец	0,2
Калий	> 0,4
Магний	> 0,1
Олово	> 0,02
Свинец	> 0,01
Сера	> 0,005

Чем сложнее конфигурация изделий, тем больше разброс толщины никелевого покрытия. Так, при длительном катодном восстановлении никеля (в течение 1 ч), $i_k = 1$ А/дм² и средней толщине осадка 11 мкм локальное изменение толщин составляет 8–18 мкм. Более равномерное покрытие получают при перемешивании электролита. Наибольшее влияние на ухудшение блеска и внешнего вида деталей (особенно малогабаритных) оказывает pH электролита (при повышении вводят разбавленную H_2SO_4 , а при понижении — карбонат никеля или каустическую соду). Слабая адгезия блестящих никелевых покрытий связана с низкой их пластичностью, вызываемой примесями в электролите таких веществ, как гидроокись металлов, железо, цинк и хром (допускается $Fe < 0,2$, $Cu < 0,01$, $Zn < 0,01$, $Cr < 0,04$ г/л).

Для осаждения никелевых покрытий большой толщины применяют сульфаматный электролит (в г/л):

$Ni(NH_2SO_3)_2$	350–400
Хлорид никеля	12–15
Борная кислота	25–40

Режим электролиза: температура электролита 50–60°C, $pH = 3,6 \div 4,2$, $i_k = 5 \div 12$ А/дм²; аноды — из никеля; перемешивание интенсивное. Микротвердость покрытий 150–190 кгс/мм², относительное удлинение 20–40%.

В таком электролите ион NH_2SO_3 подвержен гидролизу с образованием ионов аммония и сульфата. Скорость гидролиза увеличивается с повышением температуры и кислотности электролита.

Футеровку ванн для сульфаматных электролитов, насосы и другое оборудование следует изготавливать из полипропилена, полиэтилена, неопренового каучука, стекла и т. д. Не рекомендуется применять свинец, так как сульфат свинца растворим в воде, что приводит к быстрому загрязнению оборудования.

Для черного никелирования применяют электролит (в г/л):

Сернокислый никель	50—60
Сернокислый аммоний	15—20
Сернокислый цинк	20—25
Лимонная кислота	2—3
Роданистый аммоний	15—20

Режим электролиза: температура электролита 15—25°C, $i_k = 0,1 \div 0,15$ А/дм², pH = 5 ÷ 5,5, аноды — из никеля. Черный никель осаждают на обычный никель с целью теплопоглощения и придания декоративного вида и для повышения блеска и коррозионной стойкости. Затем пропитывают его индустриальным маслом или покрывают бесцветным лаком.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Никелирование в барабанах и колоколах. Покрyтие деталей в колоколах не находит широкого применения, так как из-за недостаточного объема и малой анодной поверхности раствор обедняется ионами никеля, и вследствие этого повышаются твердость и хрупкость покрyтия. Целесообразнее использовать барабаны, погруженные в электролит, так как детали все время находятся в электролите. Загрузку в горизонтально расположенный барабан лучше производить из расчета 10 дм² на 1 см длины барабана (при диаметре 30—35 см). При слишком малой площади загрузки получают некачественные покрyтия (подгары, шероховатость, налет и др.).

Толщина стенок и площадь отверстий оказывают значительное влияние на значение потенциала. Падение напряжения при прохождении тока через стенку из пластмассы рассчитывают по формуле

$$U_p = \frac{0,00168 I p t}{p},$$

где I — общая сила тока, А; p — удельное сопротивление электролита, Ом/см;

t — толщина стенки, см; p — перфорация каждой панели, %.

Каковы бы не были размеры отверстий, перфорация панели не должна превышать 25% (оптимальное значение 18—20%).

Для получения хорошей однородности и постоянства состава электролита следует вести его циркуляцию через фильтр с часовым дебитом, равным трехкратному объему электролита. Для увеличения скорости осаждения никеля (на 25%) отфильтрованный электролит следует подавать непосредственно в барабан.

Для осаждения блестящего никеля в барабанах применяют электролит (в г/л):

Сернокислый никель	250—300
Кислота борная	25—40
Хлористый натрий	10—15
Формалин (40%-ный)	0,5—1,0
Бутандиол-1,4 (35%-ный)	0,5
Хлорамин Б	2,0—2,5

Режим электролиза: температура электролита 50—60°C, $i_k = 2,5 \div 3,5$ А/дм², pH = 4,5 ÷ 5,5.

Известно осаждение покрyтий твердым никелем. Оно заключается в применении шаблон-гильзы из винилпласта или другой пластмассы, химически устойчивой в условиях многократного использования в никелевом электролите. Эта гильза надевается на изношенный участок детали без предварительного шлифования (в целях выравнивания). Для получения заданного размера необходимо, чтобы внутренний диаметр гильзы был на 15—20 мкм больше диаметра детали. Кроме того, гильза должна иметь вертикальный паз шириной 1—2 мм и высотой на всю длину восстанавливаемого участка.

Деталь с гильзой монтируют в жесткую конструкцию, укрепленную на бортах ванны и снабженную редуктором для вращения детали с частотой 10—12 об/мин, после чего включают

редуктор и постоянный ток. При этом на участках, имеющих большой износ, образуется зазор, и, следовательно, происходит более быстрое наращивание никеля. При доведении зазора до 8 мкм просачивание электролита между деталью и гильзой прекращается, и процесс автоматически заканчивается.

Оксидирование никелевых покрyтий. Однослойное покрyтие малой толщины не защищает сталь и другие металлы в условиях коррозии. Для улучшения коррозионной стойкости никелевых покрyтий применяют термоокисидирование, которое ведут в муфельных печах при воздействии атмосферного воздуха.

Рост толщины оксидной пленки прямо пропорционален как температуре, так и длительности процесса. Оптимальными являются температура 700—1000°C и время выдержки 1 ч. При 800°C пористость снижается до 1—2 шт. на 10 см² поверхности детали; при 900°C покрyтие становится непористым. При термоокисидировании в порах никелевого покрyтия образуется порошок NiO синее-зеленого цвета; он заполняет сквозные и несквозные поры и делает покрyтие непористым. При высокой температуре происходит процесс взаимной диффузии стали и никеля. Так, при 900°C через 1 ч глубина взаимной диффузии достигает 8—10 мкм.

ПОКРyТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Сплав никель — кобальт обладает более высокой химической стойкостью, чем Ni или Co. При этом покрyтия получают гладкими с повышенной твердостью и сопротивлением износу. Они обладают специальными магнитными свойствами, позволяющими использовать их для магнитной записи звука. Кроме того, их используют для защитно-декоративных целей.

Для осаждения магнитных покрyтий Ni — Co применяют электролит (в г/л):

Сернокислый никель	130—140
Сернокислый кобальт	110—120
Кислота борная	20—30
Хлористый калий	10—15

Режим электролиза: температура электролита 50—60°C, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², pH = 4,0 ÷ 5,0, аноды — из сплава Ni — Co. При таких условиях катодного восстановления покрyтия содержат 40—50% Co. При pH > 5,0 коэрцитивная сила сплава падает, а магнитные свойства достигают максимума при 50—60°C.

Для нанесения защитно-декоративных покрyтий Ni — Co применяют электролит, содержащий (в г/л):

Сернокислый никель	20—25
Сернокислый кобальт	10—15
Муравьинокислый натрий	30—35
Кислота борная	30—40
Сернокислый аммоний	2,5
Формальдегид (40%-ный)	1

Режим электролиза: $i_k = 4 \div 6$ А/дм², температура электролита 60—70°C, аноды — из сплава Ni — Co, перемешивание — умеренное.

Муравьинокислый натрий является сильным буфером при pH < 4,5, а борная кислота при pH > 4,5. Добавка сернокислого аммония повышает блеск покрyтия. Формальдегид действует как деполаризатор и уменьшает пористость осадков.

Сплав никель — цинк. Цинковые покрyтия, легированные никелем (50% Ni и 50% Zn), имеют более высокую коррозионную стойкость, чем цинковые, и способны обеспечить анодную защиту стальным деталям от коррозии. Наиболее оптимальным для этой цели является электролит (в г/л):

Хлористый аммоний	200—250
Окись цинка	15—17
Хлористый никель	25—40
Кислота борная	20—25
Декстрин	5—10

Режим электролиза: температура электролита 15—20°C, $i_k = 1 \div$

$\div 2$ А/дм², аноды — раздельные
Zn:Ni = 1:1, рН = 6,3 ÷ 6,7.

Покрyтия получают блестящими и хорошо сцепленными с основой. Продолжительность действия добавки декстрина (блескообразователь) составляет 5 г/л на 10 А·ч/л.

Наряду с этим составом применяют электролит, содержащий (в г/л):

Сернокислый цинк	75–125
Сернокислый никель	25–75
Сернокислый аммоний	35–40
Аммиак, мл/л	250

Режим электролиза: температура электролита 15–20°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², (i_k в начале электролиза 2–3 А/дм² в течение 1 мин), аноды — из сплава, который осаждается на катоде.

Декоративные и светопоглощающие покрyтия из черного никеля в оптической промышленности осаждают из электролита (в г/л):

Сернокислый никель	65–75
Сернокислый цинк	30–40
Никель — аммоний сернокислый	45–50
Натрий роданистый	15
Кислота борная	25

Режим электролиза: температура электролита 45–55°C, $i_k = 1,0 \div 1,5$ А/дм², аноды раздельные Ni:Zn = 1:1 или из сплава, который осаждается на катоде.

Сначала при 0,02–0,05 А/дм² рекомендуется осадить определенный слой обычного никеля в качестве подслоя, а потом повысить i_k до 1,3 А/дм² и нанести черный никель. Благодаря этому повышается адгезия покрyтия с основой. Для работы в условиях умеренного климата (помимо подслоя меди и никеля по стали) черные никелевые покрyтия дополнительно обрабатывают в горячем растворе дихромовокислого калия.

В покрyтия, получаемые из роданистого электролита, помимо никеля и цинка входит роданистый натрий и двойная никель-аммонийная соль.

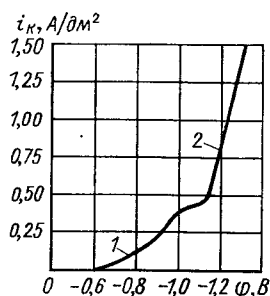


Рис. 43. Кривые катодной поляризации черного никеля:

1 — выделение никеля; 2 — выделение цинка

При малых $i_k = 0,2 \div 0,4$ А/дм² на катоде осаждается серый никель, прочно сцепленный с основой. Увеличение i_k от 0,4 до 1,0 А/дм² приводит к получению черных осадков. Одновременно изменяется качество — покрyтия становятся хрупкими. При понижении температуры электролита до 20°C покрyтия становятся грубыми, с подгарами.

Переход от серого никеля к черному происходит скачкообразно. На рис. 43, участок 1 кривой соответствует выделению никеля, а участок 2 — выделению цинка. На переходном участке происходит восстановление Ni — Zn на катоде. При 50°C этот момент соответствует $i_k = 0,35 \div 0,4$ А/дм². В составе серых покрyтий содержатся следы цинка, 14–15% черного сульфида никеля, 74% гидроксида цинка, 9% обычного сульфида никеля.

Катодное восстановление сплава Ni — Zn сводится к тому, что при значении i_k , отвечающем скачку потенциала на поверхности катода, начинается выделение пузырьков водорода. С повышением рН прикатодного слоя в нем образуется гидроксид цинка, которая, адсорбируясь поверхностью катода, пассивирует грани растущих кристаллов и прекращает их рост.

В результате восстановления роданидов образуются сульфиды металлов, при осаждении которых на пассивированных гранях катода последние стано-

вятся электропроводными. Это обеспечивает возникновение новых центров кристаллизации металла, дальнейший рост которых тормозится пассивированием граней кристаллов гидроокисью цинка.

Микротвердость покрyтий сплавом Ni — Zn составляет 400–500 кгс/мм² и возрастает с увеличением содержания никеля в сплаве. Сплав Ni — Zn может быть использован в качестве самостоятельного покрyтия или подслоя перед нанесением на сталь хромо-никелевых покрyтий.

Сплав никель — хром осаждают из электролита (в г/л):

H ₂ CrO ₄	350–400
NiSO ₄	60–100
H ₃ BO ₃	20–25

Режим электролиза: температура электролита 55–70°C, $i_k = 50 \div 60$ А/дм², аноды — из сплава свинца с оловом. При низких значениях i_k осаждается преимущественно никель, а с увеличением i_k возрастает скорость осаждения хрома и резко ухудшается качество покрyтия. Повышение температуры приводит к обогащению сплава никелем, а при низкой температуре (25°C) покрyтие получается губчатым. При $i_k = 50$ А/дм² осадки становятся полублестящими, содержат 15–20% никеля и имеют микротвердость 700–800 кгс/мм².

Сплав Ni — Ru. Покрyтия сплавом никель — рутений осаждают из электролита (в г/л):

Хлористый никель	10–15
Рутений	1,0–1,5
Хлористый аммоний	75–85
Хлористый калий	3–4

Режим электролиза: рН = 1,5 ÷ 1,8, $i_k = 4 \div 7$ А/дм², температура электролита 15–25°C. Сплав содержит 15–20% Ru, износостойкость его в 15–20% раз выше, чем никелевых покрyтий.

С увеличением i_k внутренние напряжения уменьшаются, при $i_k = 4$ А/дм²

они составляют 1500 кгс/см², а при $i_k = 7$ А/дм² — 800–850 кгс/см². При повышении концентрации рутения в электролите от 0,5 до 2 г/л увеличивается твердость покрyтий. То же наблюдается и при увеличении в электролите концентрации хлористого никеля. Оптимальный диапазон концентрации хлористого аммония составляет 75–85 г/л. Сплав Ni — Ru по сравнению со сплавом Co — Ru обладает наименьшей коэрцитивной силой. Покрyтия Ni — Ru нашли применение как коррозионно- и износостойкие, обладающие хорошей контактной проводимостью и необходимыми магнитными свойствами.

КОМБИНИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРyТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ (КЭП)

Обычно КЭП подразделяют на многослойные с повышенной коррозионной стойкостью, самосмазывающиеся и износостойкие (абразивные). Особый интерес представляют многослойные комбинированные покрyтия Ni — КЭП, содержащие в промежуточном слое частицы корунда М5 до 5%. Осаждение таких покрyтий (Ni — М5) осуществляют из электролита (в г/л):

Сернокислый никель	250–300
Хлористый никель	40–60
Кислота борная	30–40
Сахарин	1
Бутандиол-1,4 (35%-ный)	0,5
Фталимид калия	0,1

Режим электролиза: температура электролита 35–40°C; $i_k = 4 \div 5$ А/дм²; аноды из никеля; концентрация М5 = 20 ÷ 30 г/л; перемешивание — мешалкой.

Подслой никель — корунд обеспечивает осаждение пористого хромового покрyтия, содержащего столько пор, сколько частиц на поверхности слоя Ni — М5. Это обеспечивает повышенную коррозионную стойкость многослойного покрyтия Ni — КЭП — Cr.

Самосмазывающиеся покрытия Ni — графит получают из электролита (в г/л):

Сернокислый никель	250—300
Хлористый никель	20—25
Сернокислый натрий	60—70
Кислота борная	30—40
Графит	1—50

Режим электролиза: температура электролита 40—50°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², рН = 1,8 ÷ 2; аноды — из никеля; перемешивание сжатым очищенным воздухом. Покрытие содержит 0,2—3,0% графита, имеет твердость 300—380 кгс/мм². Износ никелевого покрытия при нагрузке 2,3 кгс/см² за 10 мин составляет 2—5 мг.

Износостойкие покрытия типа никель — алмаз получают из никелевых электролитов с добавкой порошка алмаза (размер частиц 63—200 мкм). Электролиз ведут при $i_k = 2 \div 3$ А/дм² и температуре 60—70°C; аноды — из никеля; необходимо периодическое взмучивание электролита. Частицы алмаза цементируются никелем, и получается абразивный материал, который эксплуатируют до полного износа зерен алмаза. Таким способом изготовляют алмазный инструмент (ленты, надфили и др.), а также восстанавливают не алмазный инструмент.

УДАЛЕНИЕ НЕКАЧЕСТВЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

В зависимости от требований растворы для снятия никеля могут иметь такой состав, который удаляет никель без воздействия на медь или сталь, или быстро удаляет никелевые покрытия вместе с медным, не затрагивая стали (щелочные для снятия покрытия со стали и кислые для снятия с меди или латуни).

Для удаления никеля с углеродистой и коррозионно-стойкой стали, а также с магния применяют цианистый раствор (в г/л):

Нитробензойная кислота	20—30
NaCN	120—180
NaOH	5—25

Температура раствора 60—75°C. При 70°C скорость снятия составляет 30—40 мкм/ч. При образовании шлама раствор выливают. Так как при повышении температуры нитроароматические и цианистые соединения разлагаются, никель целесообразно снимать при комнатной температуре, увеличив время снятия в 4—5 раз.

Для снятия 1 г никеля расходуется 2—2,5 г нитробензойной кислоты. Следует избегать обеднения травильного раствора цианом или тесного соприкосновения деталей в растворе, так как при этом происходит растравливание основного металла. При добавлении NaOH повышается скорость удаления никеля, однако заметно сокращается срок службы раствора.

Для удаления никеля с меди, латуни, бронзы, нейзильбера и других сплавов меди применяют раствор нитробензойной кислоты (40—75 г/л) и H₂SO₄ (100 г/л). Процесс ведут при 80—90°C, скорость снятия 150 мкм/ч. Для удаления никеля с алюминия и коррозионно-стойкой стали часто применяют HNO₃ (1,54). При комнатной температуре в 1 л HNO₃ можно растворить 15 г никеля.

Для анодного удаления никеля с меди и ее сплавов применяют раствор серной кислоты ($\rho = 1,60$ г/см³) при напряжении 6 В и интенсивном перемешивании. Анодная плотность тока должна быть 7—10 А/дм². Скорость растворения никеля равна 120 мкм/ч. Катоды изготовляют из свинца, вана — из свинца или керамики. Анодное снятие никеля со стали и железа ведут в растворе (в г/л):

NaNO ₃	250—280
NaNO ₂	10—15
Na ₂ CO ₃	3—4
NaCl	2—3

Режим электролиза: температура комнатная, $i_a = 12 \div 15$ А/дм² при $U = 10 \div 12$ В.

Никель с деталей, отлитых из цинковых сплавов, удаляют в составе (массовые доли в %):

H ₂ SO ₄ (1,87)	40
H ₃ PO ₄ (85%-ная по массе)	20
CrO ₃	5
H ₂ O	35

Режим снятия: температура 20—80°C, напряжение 6 В, катод — из свинца. Для удаления никеля с алюминия применяют разбавленную серную кислоту (5%-ную по массе) при 20—40°C и

$i_a = 5 \div 7$ А/дм². С магния никель удаляют в растворе (объемные доли в %):

Плавиковая кислота (48%-ная по массе)	35—50
NaNO ₃	20—25 г/л

Температура раствора . 15—25°C;
 $U = 6$ В.

Никелевые покрытия большой толщины удаляют шлифованием. Существует также способ удаления никеля с медного подслоя в серной кислоте (1,84) при концентрации 1000—1300 г/л, напряжение 6 В, температура 15—20°C, $i_a = 5 \div 10$ А/дм², катоды — из свинца.

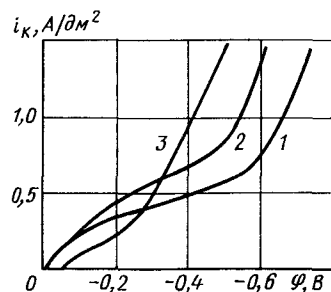
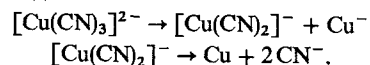
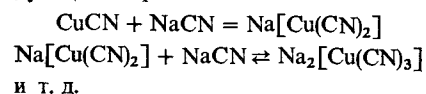


Рис. 45. Кривые катодной поляризации меди из электролита, содержащего Cu (60 г/л) и NaCN (5 г/л) при 50°C:
1 — без добавки; 2, 3 — соответственно 1 и 10 г/л KCN

ряжаются только цианистые комплексные ионы. Они имеют полярную структуру и, деформируясь под воздействием тока, электростатически притягиваются катодом. Выход по току в цианистых электролитах 75–85%. Чем выше содержание CN^- в электролите, тем ниже η_k и тем сильнее выделение водорода. Это объясняется образованием комплексов с более высоким координационным числом типа $[Cu(CN)_4]^{3-}$ или $[Cu(CN)_5]^{4-}$, из которых медь осаждается труднее. Полностью избавиться от свободных цианидов нельзя, так как это приводит к пассивации анодов и прекращению поступления ионов меди в раствор.

Растворение и осаждение меди в цианистых электролитах происходит следующим образом:



Кривые катодной поляризации (рис. 45) в цианистом электролите подтверждают, что первый предельный ток соответствует $i_k = 0,2 \div 0,3$ А/дм², а второй — $i_k = 0,5$ А/дм². Медь восстанавливается при отрицательных потен-

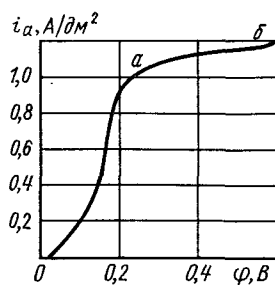


Рис. 46. Кривая анодной поляризации меди в цианистом электролите, содержащем Cu (60 г/л) и NaCN (5 г/л)

циалах. В первом случае осаждение меди на катоде происходит из ионов типа $Cu(CN)_2^-$ или непосредственно из $CuCN$, а во втором — из более стойких комплексных ионов типа $Cu(CN)_3^{2-}$ и др. При этом в последнем случае вместе с медью на катоде обильно выделяется водород. Добавка KCN повышает 1-й предельный ток.

Кривая анодной поляризации меди имеет два перегиба (рис. 46). В зоне а медный анод покрывается белым осадком, в то время как в зоне б наблюдается образование осадка голубого цвета.

При pH = 13,3 медный анод приобретает свойства нерастворимого. Сернетова соль способствует образованию одновалентных ионов меди и увеличивает плотность тока, при которой наступает пассивирование анода. Шламообразование в цианистых электролитах не является таким отрицательным явлением, как например в сернокислых, поэтому можно применять литые или катаные аноды марки М-1.

НЕЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ МЕДНЕНИЯ

Сернокислые электролиты. Основными компонентами кислых ванн являются сульфат меди и серная кислота. Медь в них находится в виде свободных ионов Cu^{2+} , и ее восстановление на катоде происходит без выделения

водорода. Для повышения качества покрытия концентрацию ионов меди в таких электролитах необходимо поддерживать в пределах 60–70 г/л, кроме того следует применять перемешивание, температура раствора должна быть низкой. Серная кислота служит для обеспечения необходимой электропроводности, но с увеличением ее концентрации понижается растворимость сульфата меди. Поэтому соотношение H_2SO_4 к ионам меди принимают равным 1:1. Скорость осаждения меди в сернокислых электролитах составляет ($i_k = 5$ А/дм²) ~ 1 мкм/мин. Рассеивающая способность таких электролитов незначительна ~ 2–5% (цианистых ~ 30%). Поэтому эти электролиты позволяют меднить детали простой конфигурации. Однако сернокислые электролиты имеют лучшую выравнивающую способность, чем цианистые. Выравнивающую способность последних повышают за счет применения реверса.

В сернокислых электролитах медные аноды растворяются с образованием двухвалентных ионов меди (концентрация одновалентных ионов незначительна). Накопление в растворе первых приводит к образованию металлической губчатой меди. Кислотность сернокислых электролитов как правило, уменьшается, при этом на катоде в покрытия внедряются закись меди — Cu_2O . Анодная поляризация в таких электролитах незначительна.

Основным требованием к анодам в таких электролитах является их растворение без шлама. Причинами шламообразования могут быть накопление в растворе одновалентных ионов меди, вызывающих выпадение мелких частиц или вытравливание с поверхности анодов кристаллов меди. Состав анодов, применяемых для сернокислого меднения (в %):

Ag и Fe	< 0,01
Pb и Zn	< 0,0008
Bi и Sn	< 0,0001
Ni, P, Mn, Sb	< 0,0005

Для блестящего меднения деталей несложной формы применяют электролит (в г/л):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	180–250
H_2SO_4	30–50
HCl	0,01–0,02
Тиомочевина	0,1–0,3
Дитиоламин	0,04

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, $i_k = 2 \div 3$ А/дм², аноды — из меди, непрерывная фильтрация.

Медные покрытия имеют красный или розовый цвет. В свежесосажденном состоянии они хорошо паяются. В покрытиях, полученных из кислых электролитов, возникают напряжения, равные 100–200 кгс/мм², а из цианистых — 900 кгс/мм². Твердость медных покрытий, полученных из кислых электролитов, составляет 110 кгс/мм², а из цианистых — 190–220 кгс/мм². При осаждении меди из сернокислых электролитов с применением ультразвука получают покрытия большей твердости (на 15–30%) и лучшей коррозионной стойкости, так как их структура более мелкокристаллическая.

Этилендиаминные электролиты. Для меднения стальных изделий небольших размеров и несложной конфигурации применяют электролит (в г/л):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	80–100
$(NH_4)_2SO_4$	40–50
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	40–50
Еп (этилендиамин основание)	50–60

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из меди, $\eta_k = 97 \div 99\%$. К недостаткам этилендиаминных электролитов следует отнести необходимость загрузки деталей под током, известную профессиональную вредность этилендиамина, повышенные начальные значения $i_k = 5 \div 7$ А/дм².

Кривая катодной поляризации меди в электролите при различной концентрации этилендиамина, показывают, что предельный ток возрастает при

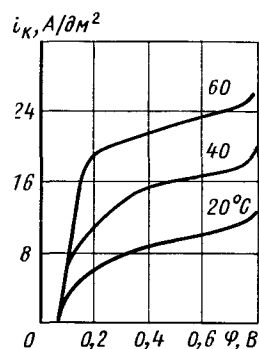
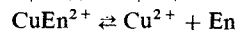


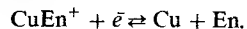
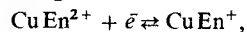
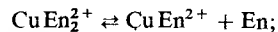
Рис. 47. Кривые катодной поляризации меди в хлоридном этилендиаминовом электролите, содержащем CuCl_2 (15 г/л), En (125 г/л) и NaCl (30 г/л)

уменьшении концентрации комплекса. В области высоких i_k скорость осаждения меди зависит от концентрации ионов CuEn^{2+} (рис. 47).

Значение pH корректируют добавлением NaOH . При увеличении pH электролита потенциал катода смещается в сторону отрицательных значений, особенно при низких плотностях тока. Это связано с тем, что при низких значениях i_k происходит разряд ионов Cu^{2+} , при увеличении i_k на разряд этих ионов оказывает влияние предшествующая диссоциация комплекса:



При значительном увеличении i_k на катоде может идти разряд комплекса:



Кинетика осаждения меди из таких электролитов выражается уравнением:

$$i_k = K_4 [\text{CuEn}^{2+}] \exp\left(-\frac{aF\phi}{RT}\right),$$

где a — коэффициент переноса; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; ϕ — потенциал электролита; T — абсолютная температура; K_4 — константа, здесь $i = 4$.

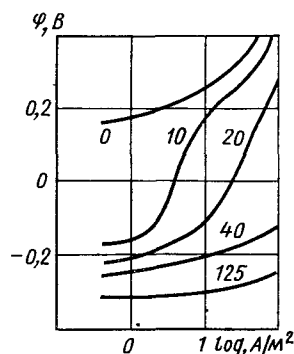
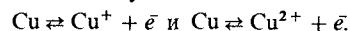


Рис. 48. Кривые анодной поляризации меди в электролите, содержащем $[\text{CuEn}_2]\text{SO}_4$ (65 г/л и Na_2SO_4 (200 г/л), при различной избыточной концентрации этилендиамина

Потенциал растворения анода в этилендиаминовом электролите имеет предельное значение при увеличении концентрации En . С увеличением i_a анодные поляризационные кривые сливаются (рис. 48).

При отсутствии избытка этилендиамина анодный процесс протекает без участия молекул En по схеме



Минимальное количество дефектов в структуре осадков, получаемых из этилендиаминовых электролитов, наблюдается при тех значениях pH и i_k , где электроосаждение меди происходит в результате разряда ионов CuEn_2^{2+} , при этом значение pH возрастает до 10.

Пирофосфатные электролиты применяют для получения гальванопокрытий из алюминиевых сплавов, а также для изготовления металлизированных диэлектриков. Наиболее известным является электролит, содержащий (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30–50
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	120–180
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	70–100

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, pH = 7,5 ÷ 8,9, $i_k = 0,3 \div 0,4$ А/дм², $\eta_k = 75 \div 80\%$, аноды — из меди, $S_a : S_k = 3 : 1$.

Под действием ультразвуковых колебаний частотой 20–25 кГц и интенсивностью 200–250 Вт/дм² i_k можно довести до 2 А/дм².

Во избежание выделения контактной меди детали следует помещать в электролит под током, строго следить за pH и корректировать введением щелочи или ортофосфорной кислоты. При pH > 8,9 наблюдается пассивирование анодов, а на покрытиях образуются полосы и коричневый налет. Уменьшение pH (< 7) ведет к выделению на деталях контактной меди.

Накопление в электролите ионов двухвалентного железа приводит к получению шероховатых покрытий. В таких случаях железо необходимо осадить щелочью, а медь окислить до двухвалентной, добавив 30%-ный раствор H_2O_2 .

Покрyтия из пирофосфатного электролита имеют слабое сцепление со сталью, поэтому в начале электролиза требуется вести при $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм² в течение ~1 мин.

Меднение стальных изделий в пирофосфатных электролитах рекомендуется производить после их предварительного покрытия в цианистых электролитах.

Наряду с вышеуказанным применяют следующий электролит (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80–90
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	350–370
NH_4NO_3	20–25

Режим электролиза: температура электролита 50–55°C, $i_k = 0,5$ А/дм², pH = 8,5.

Роль пирофосфата натрия (калия) в таких электролитах та же, что и свободного цианида в цианистых электролитах. Азотнокислый аммоний вводят в электролит с целью повышения предельного тока и увеличения катодного выхода по току. Добавка KNO_3 способствует улучшению электропроводности и растворению медных анодов.

Аммиакатный электролит. Для меднения стальных деталей несложной кон-

фигурации применяют электролит (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80–90
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80–100
NH_4OH , мл/л	150–180
NH_4NO_3	40–60

Режим электролиза: температура электролита 20–25°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из меди. Покрyтия имеют мелкокристаллическую структуру и микротвердость, равную 180–200 кгс/мм². При добавлении NH_4NO_3 в аммиакатный электролит повышается η_k и уменьшается пассивация медных анодов.

Для повышения адгезии медных покрытий со сталью, детали необходимо обезжиривать венской известью, затем электрохимически в 5%-ном растворе NaOH , при $i_k = 5$ А/дм² и температуре 60–80°C в течение 1–2 мин. После такой подготовки детали сначала меднят в электролите (в г/л):

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5–8
NH_4NO_3	12–25
NH_4OH (25%-ный), мл/л	70–140

Режим электролиза: $i_k = 2 \div 3$ А/дм², температура 20–30°. Затем детали меднят в основном аммиакатном электролите. При этом сцепление меди со сталью значительно повышается.

Цианидферратный электролит применяют также для меднения стальных деталей. Состав электролита (г/л):

CuCl_2	27–29
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	180–200
K_2CO_3	20–30

Режим электролиза: температура электролита 40–45°C, $i_k = 0,7 \div 1,0$ А/дм²; $i_a = 0,2 \div 0,3$ А/дм²; перемешивание мешалкой, вращающейся с частотой 50 об/мин; $S_a : S_k = 4 : 1$.

Наиболее оптимальная температура электролита равна 40–45°C, при этом пассивация минимальна, а η_k увеличивается до 50–60%. Отсутствие перемешивания приводит к уменьшению предельного тока. При введении KCNS выход меди по току снижается до 40%

(вместо 60%). Резкая пассивация анодов без KCNS наступает при $i_a = 0,3 \div 0,4$ А/дм², а после введения последнего — при 0,2 А/дм².

С целью улучшения адгезии стальные детали перед меднением в цианидферратном электролите необходимо обрабатывать в концентрированной азотной кислоте. При этом в процессе электролиза ($i_k = 1$ А/дм²) потенциал меди равен -0,59 В, а железа -0,77 В.

Основными неполадками в процессе меднения и дефектами покрытия являются:

1) для железосинеродистых — белый налет на анодах из-за высоких значений i_a , шероховатость покрытия из-за механических примесей в электролите; выпадение на дно ванны кристаллов желтого цвета из-за низкой температуры электролита;

2) для пирофосфатных — беловато-голубой налет на анодах из-за высоких значений i_k ; покрытие имеет сероватый оттенок из-за несоответствия pH (необходимо добавить 5%-ный раствор ортофосфорной или серной кислоты);

3) для сернокислых — грубая структура покрытий из-за недостатка кислоты или высоких значений i_k ; темные и шероховатые осадки из-за соосаждения закисей меди; налет вследствие загрязнения электролита механическими примесями; темные пятна на покрытии и повышенная хрупкость его из-за недостатка H₂SO₄ или высоких значений i_k ;

4) для цианистых — вздутие или отслаивание покрытия из-за избытка цианидов или недостатка солей меди; на анодах налет голубого цвета вследствие недостатка цианидов; на анодах серая пленка и быстрое уменьшение меди в электролите из-за высокой концентрации карбонатов в растворе.

Удаление медных покрытий. Для снятия толстослойных медных покрытий применяют механическое шлифование.

Методом погружения медь удаляют в щелочных сульфидных растворах, содержащих 100 г/л NaOH и 150 г/л

серы. Раствор кипятят 30 мин для растворения серы. Медь в нем снимают при 85–95°C, скорость снятия ~10 мкм/мин. После травления медь в виде сульфида удаляют с деталей струей воды, а остаток сульфида (до полного удаления меди) устраняют в растворе, содержащем 120 г/л NaCN. При удалении меди в серосодержащих растворах с таких металлов, как латунь, магний и алюминий, необходимо следить, чтобы не было разъедания этих металлов.

Для удаления меди со стальных деталей, а также с цинка или никеля следует применять раствор CrO₃ (450–480 г/л) и H₂SO₄ (35–40 мл/л). Температура раствора 20–25°C, скорость растворения меди ~50 мкм/ч.

Анодное растворение меди со стали ведут в растворе (в г/л):

NaCN	90–150
NaOH	15–20

Режим снятия: температура 20–25°C, напряжение 6 В, катоды — из свинца. Скорость растворения составляет ~50 мкм/ч. При удалении толстых медных покрытий концентрацию NaCN рекомендуется повышать до 250–300 г/л.

Для снятия меди с цинкового литя применяют состав (в г/л):

CrO ₃	150–200
CrO ₃ :SO ₄	100:1

Температура 20–25°C, $i_k = 7 \div 14$ А/дм². Для снятия меди с алюминия применяют 5%-ный (массовые доли) раствор H₂SO₄ (1,84). Температура 20–40°C, $i_k = 5 \div 7$ А/дм², катод — из свинца или угля. Со стали медь снимают в растворе (в г/л):

Хромовый ангидрид	200–400
Сульфат аммония	100–150

Температура комнатная.

Удаление меди с печатных схем ведут в составе (в г/л):

CrO ₃	450–480
H ₂ SO ₄ (1,84), мл/л	100–125
K ₂ S ₂ O ₈	20–25
AgNO ₃	0,05–0,5

Вместо добавки AgNO₃ можно применять соли золота или платины в количестве 0,001–0,1 г/л.

Аноды для меднения. Выбор анодов зависит от состава ванны (кислая или щелочная). Для получения матовых покрытий наиболее пригодны аноды из чистой меди, а также из катаной или электролитической. В щелочных ваннах блестящего меднения применяют аноды из меди с добавками фосфора, не содержащей кислорода (содержание фосфора 0,02–0,03%). Такие аноды рекомендуются применять для электролитов с большой концентрацией сегнетовой соли (или других солей с буферными свойствами). Для указанных электролитов целесообразно использовать аноды из меди особой чистоты (99,99% Cu). При покрытии деталей сплавами цинк — алюминий в пирофосфатных электролитах следует применять аноды из меди особой чистоты. Чтобы уменьшить попадание шлама в электролит на аноды и корзины надевают чехлы из стойкой во всех электролитах полипропиленовой ткани с размером пор 20–30 мкм.

ПОКРyТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Сплав медь — цинк (латунь). Покрытия представляют собой сплав, содержащий 50–80% меди. Они характеризуются хорошим сцеплением с металлами и резиной и применяются в качестве основного покрытия в декоративных целях и при обрешивании стальных изделий, а также в качестве подслоя при никелировании деталей из алюминия и его сплавов. Цвет латунных покрытий от розоватого до серо-зеленого или золотистого.

Латунирование ведут из следующих электролитов (в г/л):

CuCN	8–14
ZnO	4–6
NaCN (свободный)	8–12
Na ₂ SO ₄	5

Режим электролиза: температура 15–25°C, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм², pH =

= 10 ÷ 11, аноды — из латуни марки Л68, скорость осаждения 7–8 мкм/ч при $i_k = 0,5$ А/дм².

Медь сернокислая	4,5–6,0
Натрий пирофосфорнокислый	50–60
Натрий углекислый	30–40
Кислота борная	4–5

Режим электролиза: температура 20 ± 5°C, $i_k = 0,8 \div 1,2$ А/дм², pH = 9,5, S_к:S_а = 1:2, аноды — из латуни Л68.

Основные неполадки и дефекты при латунировании: 1) покрытия красного цвета при занижении i_k , завышении температуры, а также при занижении содержания цинка или NaCN (свободный) в электролите; 2) покрытия светлого-желтого цвета при высоких значениях i_k , низкой температуре, повышенном содержании NaCN или понижении концентрации меди в электролите; 3) вздутия и отслаивание покрытий при избытке свободного циана, высоких значениях i_k или плохой подготовке деталей под покрытие; 4) пассивация латунных анодов и прекращение их растворения при высоких значениях i_k или низкой концентрации пирофосфата в электролите.

Для осаждения латуни с малым содержанием цинка (≤30%) применяют электролит (в г/л):

CuCN	14–18
Zn(CN) ₂	7–8
NaCN (свободный)	4–10

Режим электролиза: температура 20 ± 5°C, pH = 10 ÷ 11, $i_k = 0,2 \div 0,5$ А/дм², аноды — из латуни Л70.

Томпак (латунь, содержащая 90% Cu) на стальные детали наносят из электролита (в г/л):

Cu (в виде металла)	30
Zn (в виде металла)	4
KCN (свободный)	11
Сегнетова соль	45

Режим электролиза: температура электролита 50°C, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм², аноды — из латуни, содержащей 90% Cu.

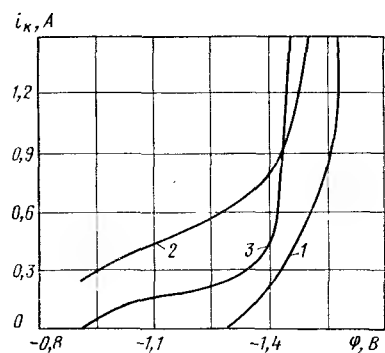


Рис. 49. Кривые катодной поляризации меди, цинка и Cu-Zn при 30°C в цианистом электролите: 1 — 30 г/л Cu и 10 г/л NaCN; 2 — 10 г/л Zn и 10 г/л NaCN; 3 — 30 г/л Cu; 30 г/л Zn и 10 г/л NaCN

При осаждении томпака (рис. 49) наибольшее смещение потенциала происходит при $i_k = 0,3 \div 0,4$ А/дм². При меньших значениях i_k совместное выделение меди и цинка на катоде затрудняется, при более высоких значениях начинается выделение водорода.

Блестящее латунирование ведут в этилендиаминном электролите (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20—25
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40—45
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10—15
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40—45
$\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2
Желатина	0,5
Этилендиамин (20%-ный), мл/л	150
Дисульфосафалиновая кислота	1

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ\text{C}$, pH = $8,0 \div 8,3$, $i_k = 0,75 \div 1,25$ А/дм². Электролит обеспечивает получение зеркально-блестящих покрытий толщиной 15—20 мкм.

Сплав медь — олово (бронза). Покрытия желтой бронзой содержат < 20% Sn, а белой бронзой > 40% Sn. Покрытия желтой бронзой применяют в основном для защиты стальных изделий от коррозии в среде холодной и кипящей водопроводной воды. При толщине покрытия ≥ 20 мкм даже после 30 суток непрерывного испытан

ия коррозия основы не появляется. Покрытия белой бронзой не обеспечивают надежной защиты стали от коррозии в силу большого количества пор и микротрещин. Однако они нашли широкое применение для декоративных целей вместо никеля, а также для замены серебра при гальваническом покрытии некоторых типов контактов.

Желтую бронзу осаждают из электролита (в г/л):

Cu (в виде металла)	25—30
Sn (в виде металла)	25—30
NaCN (свободный)	15—20
NaOH (свободный)	7—10

Режим электролиза: температура электролита 40—60°C, анод — из меди M0, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм². При низких i_k практически весь ток расходуется на выделение меди и водорода. В основном выход сплава по току составляет 85—90%. Микротвердость бронз (10—15% олова) находится в пределах 200—300 кгс/мм², удельное электрическое сопротивление равно $0,3 - 0,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Для получения бронзовых покрытий, применяемых в качестве подслоя под хром, используют электролит (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30—35
SnSO_4	35—40
Фенолсульфоновая кислота	70—80

Режим электролиза: температура электролита 20°C, $i_k = 0,5 \div 1$ А/дм², аноды — из бронзы (~10% Sn). При этом $\eta_k = 80 \div 100\%$, а осадки имеют до 20% Sn.

Для защиты стали от азотирования и воздействия горячей воды и пара бронзовые покрытия наносят из электролита (в г/л):

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100—120
CuCl	30—40
$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$	180—200
K_2CO_3	20—25
NaOH	15—20

Режим электролиза: температура электролита 50—60°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$

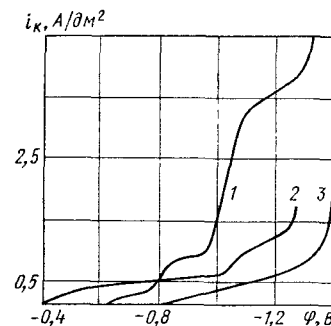


Рис. 50. Кривые катодной поляризации Cu-Sn (1), меди (2) и олова (3) в электролите: 1 — основной состав; 2 — 30 г/л CuCl , 200 г/л $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ и 20 г/л K_2CO_3 ; 3 — 4 г/л Sn, 17 г/л NaOH, 20 г/л K_2CO_3 и 200 г/л $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ (температура электролита 60°C, частота вращения мешалки 500 об/мин)

А/дм², аноды — из бронзы (10—15% Sn) или разделенные с соотношением $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Sn}} = 1 : 1$. Получаемые покрытия содержат 12—20% Sn.

Равновесные потенциалы меди в цианидферратном электролите и олова в станнатном приблизительно одинаковы, благодаря чему облегчается их восстановление. На поляризационной кривой (бронза при 60°C) наблюдаются (рис. 50) два перегиба; один при $i_k = 0,75$ А/дм² и второй — при $i_k = 3,5$ А/дм². Первый соответствует восстановлению меди в цианидферратном электролите при $i_k = 0,5$ А/дм², а второй связан с обеднением прикатодного слоя разряжающимися ионами олова. В связи с этим поляризационная кривая до первого перегиба определяет совместное катодное соосаждение меди и олова (золотистые осадки). Кривая выше этого перегиба характеризует выделение на катоде только олова (серые осадки), кривая выше второго перегиба соответствует выделению водорода.

Анодные поляризационные кривые для олова имеют два перегиба (рис. 51) и три ветви. Первый перегиб соответствует образованию пассивной

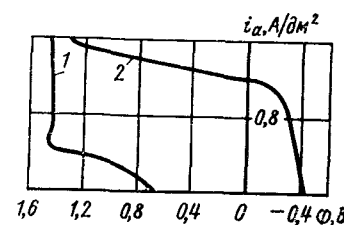


Рис. 51. Кривые анодной поляризации олова (1) и меди (2). Температура электролита 60°C, частота вращения мешалки 500 об/мин

пленки при $i_a = 0,4$ А/дм². Ветвь выше этого перегиба характеризует процесс электрохимического растворения анода в условиях частичной пассивации, когда растворение с образованием Sn (II) сменяется образованием ионов Sn (IV). Второй перегиб при $i_a = 1,5$ А/дм² соответствует переходу анода в полное пассивное состояние.

Присутствие в электролите ионов Sn^{2+} приводит к образованию темных и шероховатых покрытий, поэтому для бронзирования оловянные аноды следует пассивировать посредством погружения в рабочий электролит при $i_a = 2$ А/дм². Медный анод в цианидферратном электролите работает с небольшой поляризацией (~0,15 В при $i_a = 0,6$ А/дм²). Резкое его пассивирование наступает при $i_a = 1,0$ А/дм². Поэтому наиболее оптимальным является соотношение $S_{\text{Cu}} : S_{\text{Sn}} = 2 : 1$, при этом S_{Cu} должно равняться S_{Sn} .

Покрyтия белой бронзой получают из электролита (в г/л):

Станнат натрия	25—30
Медь цианистая	8—10
Натрий цианистый (свободный)	17—25
Натр едкий (свободный)	8—10

Режим электролиза: температура электролита 60—70°C, $i_k = 1,5 \div 2,0$ А/дм², аноды — из коррозионно-стойкой стали 12Х18Н9Т, скорость осаждения ~15—18 мкм/ч. Состав получаемых осадков: 40—50% Sn и 55—60% Cu. Такие покрытия в основном при-

меняют для замены серебряных покрытий на деталях радиоаппаратуры.

Для декоративных целей белую бронзу осаждают из пиродифосфатного электролита, в котором соотношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Sn}^{2+} = 100:120$, а содержание $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (свободный) равно 300–350 г/л. Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², рН = 7 ÷ 8, аноды — из коррозионно-стойкой стали или бронзы.

С увеличением относительной концентрации меди, а также суммарной концентрации обоих компонентов в электролите содержание меди в сплаве возрастает и η_k сплава увеличивается.

С повышением i_k содержание меди в покрытии уменьшается, но при $i_k = 0,25$ А/дм² стабилизируется. При $i_k = 0,5$ А/дм² скорость осаждения составляет ~10 мкм/ч. С повышением температуры электролита значительно увеличивается содержание меди в сплаве. При 60°C сплав содержит 8–12% олова, а при 20°C 40–50%. Уменьшение рН от 9,5 до 7,5 не влияет на состав сплава. Однако при рН = 6,6 и низких значениях i_k содержание меди в сплаве увеличивается. Это связано с тем, что с уменьшением рН на катоде разряжаются преимущественно ионы $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$, а с увеличением рН — ионы $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$.

Покрyтия белой бронзой характеризуются износостойкостью в 4 раза большей, чем серебряных покрытий, устойчивостью против атмосферной коррозии, высоким коэффициентом отражения (60–65%) и отсутствием потемнения при контакте с серосодержащими материалами. Однако их термостойкость не выше 200°C.

Блестящие покрyтия Cu — Sn (желтые и белые) восстанавливают на катоде из цианисто-станнатого электролита (в г/л):

Na_2SnO_3	10–50
CuCN	10–45
NaCN (свободный)	10–35
NaOH (свободный)	3–5
Натрий лимоннокислый	10–45

Режим электролиза: температура электролита 30–50°C, $i_k = 0,5 \div 1$ А/дм², аноды — из бронзы или платинированного титана. Желтые осадки Cu — Sn имеют микротвердость ~300 кгс/мм², а белые ≥ 500 кгс/мм². Высокая твердость белых бронз объясняется образованием интерметаллического соединения типа Cu_6Sn_3 . В количестве блескообразователей при осаждении Cu — Sn из цианистых электролитов применяют добавки диэтилентриамина (20–30 г/л) и сегнетовой соли (40–50 г/л).

Сплав медь — свинец. Покрyтия Cu — Pb применяют для антифрикционных целей. В большинстве случаев их осаждают из цианистого или пиродифосфатного электролитов (в г/л):

CuSO_4	80–100
KCN	50–60
Pb (в виде металла)	1–1,5
KOH	2–5
Na_2SO_3	100–200

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, $i_k = 0,1 \div 0,3$ А/дм², аноды — из меди или коррозионно-стойкой стали. Сплав содержит 3–5% свинца и имеет светло-розовый цвет.

Cu^{2+}	5–7
Pb^{2+}	6–10
P_2O_7	100–150

Режим электролиза: температура электролита 20–25°C, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм², аноды — из платинового титана или сплава Cu — Pb (5–7% Pb).

При осаждении меди и свинца из цианистых электролитов ионы свинца разряжаются на предельном диффузионном токе, поэтому содержание свинца в сплаве с ростом i_k падает.

При осаждении меди и свинца из пиродифосфатного электролита также возникают пересыщенные твердые растворы на основе меди. В основном такие покрyтия содержат ~5% Pb и ~95% Cu.

Сплав медь — никель применяют для защитных и декоративных покрытий. Благодаря красивому внешнему виду и значительной стойкости против коррозии они заменяют никелевые покрyтия.

Для этой цели используют электролит (в г/л):

$\text{K}_6\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	60–70
$\text{K}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	35–40
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	60–70
Сегнетова соль	25–30

Режим электролиза: температура электролита 50–60°C, $i_k = 1,5 \div 2$ А/дм², рН = 9,2 ÷ 9,6, аноды — из сплава, содержащего 50% никеля и 50% меди. При этом в покрyтиях находится 20% Ni и 80% Cu.

Сегнетова соль в электролит вводят с целью депассивации анодов. С увеличением концентрации меди в электролите ее содержание в сплаве резко увеличивается. При получении покрyтий Cu — Ni с большим содержанием меди иногда наблюдается образование неоднородного полосчатого покрyтия, в особенности при повышенных i_k . Этот недостаток можно устранить путем соответствующей термообработки.

Сплав медь — молибден применяют для термостойких покрyтий, осаждение Cu — Ni ведут из электролита (в г/л):

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40–60
NaHCO_3	70–80
CuSO_4	10–15
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	45–55

Режим электролиза: температура электролита 50–60°C, $i_k = 10 \div 20$ А/дм², аноды — из меди или платинированного титана. Покрyтия в основном содержат медь (75–85%), молибден (10–15%) и кислород (смесь кристаллов меди и окиси молибдена). Цвет покрyтия Cu — Mo светло-розовый, постепенно тускнеющий на воздухе. С увеличением i_k покрyтия становятся матовыми, а η_k уменьшается до 45–50% (при $i_k = 15$ А/дм²). С повышением температуры электролита

до 70°C η_k увеличивается, и в сплаве повышается содержание кислорода. Наиболее блестящие покрyтия получают при 45–55°C. С увеличением содержания пиродифосфата в электролите резко повышается содержание меди в сплаве. При уменьшении содержания пиродифосфата увеличивается содержание молибдена. Максимум η_k наблюдается при рН = 8,5 ÷ 9,0.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ МЕДНЕНИЯ

Биполярное или локальное меднение применяется при одностороннем покрyтии деталей. Сущность способа заключается в том, что детали устанавливаются на продольные штанги, помещенные между катодными и анодными шинами. Эти штанги изолируют от прямого электрического контакта с источником постоянного тока.

В качестве штанг используют стальной стержень с натянутой на него резиновой трубкой. Детали на штанги устанавливают с помощью изолированных подвесок, стойких в электролите меднения. Подвески крепят к деталям по непокрываемым участкам, не допуская касания и экранирования покрываемых поверхностей.

Затем на анодные и катодные штанги ванны подвешивают медные электроды. Их форма зависит от конфигурации деталей. При включении тока поверхность деталей, обращенная к анодам, заряжается отрицательно и покрывается слоем меди. Соответственно поверхность детали, обращенная к катодам, заряжается положительно, становится анодом и, следовательно, не покрывается медью. Граница покрyтия регулируется изменением расстояний между анодом, деталью и катодом. При переключении полюсов соответственно меняются и поверхности покрyтия. Для осаждения меди требуется более высокое напряжение на шинах ванны, чем при непосредственном контакте.

Электроосаждение дисперсной меди. Порошковая медь необходима для изготовления металлокерамических изделий, для получения сплавов меди с тугоплавкими металлами, для гальванопластики и др. Для этих целей применяют электролит (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25–30
H_2SO_4	150–200

Режим электролиза: температура электролита 30–35°C, импульсный ток $i_k = 6 \text{ А/дм}^2$ (отношение длительности полного периода к длительности импульса 10:1). При указании режиме зерна меди имеют дендридную форму, одинаковую дисперсность порядка 50 мкм с $\eta_k = 98,5\%$ и насыпной плотностью 1,5 г/см³.

Полученный порошок промывают и 0,1%-ной водной эмульсии хозяйственного мыла, обезвоживают ацетоном и сушат при 80 ± 5°C в вакуум-термостате (10 мм рт. ст.). Высушенный порошок имеет розовый цвет и содержит металлической меди до 99,5%.

Холодная спайка деталей медью (гальваническое наращивание меди в зазорах между двумя или несколькими металлическими деталями). Детали предварительно меднят в любом электролите (толщина слоя ≥ 20–30 мкм), после чего сушат и нагревают в вакуум-печи до 600–700°C при разрежении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 1 ч. Затем детали соединяют посредством оправки с винтовым зажимом и изолируют все поверхности, оставляя лишь узкие полоски, прилегающие к зазору. Для изоляции используют состав: 70% парафина, 10% воска, 10% канифоли и 10% каменноугольного пека. Изоляционный состав нагревают до 90–100°C, затем погружают в него детали. Меднят детали сначала в цианидном электролите, а потом (для ускорения наращивания) в серноокислом.

Комбинированное покрытие медь – графит. Покрyтия обладают свойством самосмазки, поэтому их применяют при изготовлении деталей подшипни-

ков, колец в двигателях внутреннего сгорания, электрических контактов и других фрикционных элементов. Такие покрытия получают из серноокислого электролита (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150–200
H_2SO_4	50–70
Порошкообразный графит С-1	100–200

Режим электролиза: температура электролита 20 ± 5°C, $i_k = 3 \div 5 \text{ А/дм}^2$, рН = 0,6 ÷ 1,0; перемешивание постоянное. При этом осаждаются на стали, латуни и других сплавах покрытия медь – графит, содержащие до 10% (массовые доли) графита. При испытании на износ при сухом трении износостойкость покрытия медь – графит в 10 раз выше, чем у чистых медных покрытий.

ХИМИЧЕСКОЕ И КАТОДНОЕ ОКРАШИВАНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

В черный цвет медь и ее покрытия окрашивают с предварительным обезжириванием в растворе (в г/л):

NaOH	15–20
Na_2CO_3	20–25
Na_3PO_4	7–8
Na_2SO_3	10–12
Препарат ОП-7	0,8–1,0

Режим обезжиривания: температура раствора 70–80°C, $i_k = 3,5 \text{ А/дм}^2$, время выдержки 1–2 мин. После этого детали активируют в составе, содержащем бихромат натрия (200 г/л) и H_2SO_4 (40 см³) и обрабатывают в растворе NaOH (180 г/л) и молибдата натрия (аммония) (3,5–4,0 г/л); $i_k = 1,5 \text{ А/дм}^2$, температура 80–90°C, катоды – из цинка.

Покрyтия толщиной 5 мкм являются вязкими, а толщиной > 5 мкм – растрескивающимися.

В голубой цвет медные детали окрашивают в растворе ацетата меди (10–15 г/л) и желатины (3–4 г/л), $i_k = 0,15 \div 0,4 \text{ А/дм}^2$, $t = 20 \div 25^\circ\text{C}$. После обработки желатиновую пленку смывают водой и деталь погружают в водный раствор сульфата меди (50 г/л) с

последующей промывкой в воде. Наполнение пленки производят в растворе тиосульфата натрия (60 г/л) и ацетата свинца (30 г/л) при 90–95°C в течение 30–60 с. Добавка тартрата калия или лимонной кислоты позволяет вести обработку при 20°C, но при этом время выдержки увеличивается до 5–10 мин.

В коричневый цвет детали из меди окрашивают в растворе CuCO_3 (200–250 г/л) и NH_4OH (10–15 г/л); $t = 20 \div 25^\circ\text{C}$, время выдержки 3–5 мин. После окрашивания и промывки в холодной воде детали погружают 5–6 раз в раствор сульфата меди. Светло-

коричневый оттенок на бронзе можно получить погружением на 3–5 мин при 93–100°C в раствор, содержащий 7,5 г/л $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Латунь можно окрашивать в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100–120 г/л) и Na_2CO_3 (60–70 г/л) при 85–100°C.

В серый цвет детали из меди и ее сплавов можно окрасить в электролите (в г/л):

As_2O_3	100–110
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	115–125
HCl	40–45

Температура 20–30°C, время погружения 5–10 с.

ПОКРЫТИЕ ЦИНКОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Цинковые покрытия в основном применяют для защиты стальных деталей от коррозии и реже как подслои при гальванопокрытиях деталей из алюминия и его сплавов. Цвет покрытий, не наполненных цинком, светло-серый, а с хроматной пленкой — радужный с цветами побежалости. Твердость покрытий составляет 35—60 кгс/мм².

Покрытия цинком без хроматной обработки можно применять только для сохранения электропроводности, при пайке, для деталей, подвергаемых точечной сварке и опрессовке пластмассами при $\geq 100^\circ\text{C}$.

Для повышения защитных свойств или использования цинковых покрытий в морских условиях их фосфатируют или покрывают лаками и красками. В среде, насыщенной морскими испарениями, эти покрытия быстрее корродируют, чем в чистой влажной атмос-

фере. Стальные детали толщиной $< 0,5$ мм не рекомендуется цинковать, так как они становятся хрупкими. Стойкость цинковых покрытий по отношению к кадмиевым, составляет 1:20. Стойкость цинковых покрытий в проточной воде представлена в табл. 28.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЦИНКОВАНИЯ

Цинк на катоде обычно соосаждается с водородом. Внедрение водорода в металлическое покрытие контролируется по степени заполнения поверхности атомами H. Так, суммарное количество водорода, прошедшего за 800 с через стальную мембрану толщиной 0,11 мм в цианидном электролите, составляет $2,38 \cdot 10^{-7}$ моль/см², в цинкатном — $1,73 \cdot 10^{-7}$ моль/см², во фторборатном — $0,26 \cdot 10^{-7}$ моль/см².

По уменьшению максимальной степени заполнения поверхности основного металла атомами водорода в про-

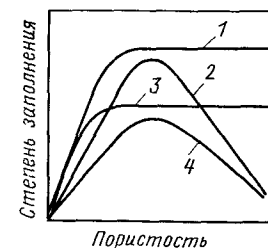


Рис. 52. Графическое изображение заполнения катода водородом и пористости покрытий цинком:

1 — высокая степень заполнения и значительная пористость (цинкатный и пирофосфатный электролиты); 2 — высокая степень заполнения и малая пористость (цианистый электролит); 3 — низкая степень заполнения и высокая пористость (фторборатный электролит); 4 — низкая степень заполнения и малая пористость (сульфатный электролит)

цессе цинкования электролиты располагаются в следующем порядке: цианистый, цинкатный, пирофосфатный, сульфатный и фторборатный. Такое влияние цианидов связано с тем, что ионы CN^- замедляют реакцию выделения водорода. Эти ионы хемосорбируются на поверхности стали (даже при ее катодной поляризации) и замедляют рекомбинацию атомов H, увеличивая степень заполнения ими поверхности катода. Поскольку хемосорбция ионов CN^- увеличивается со временем, степень заполнения также возрастает с увеличением времени поляризации (рис. 52).

Согласно кривым 1—4 покрытия располагаются следующим образом: цинкатный и пирофосфатный электролиты (1), цианидный (2), сульфатный (4) и фторборатный (3). Выход по току η_k составляет: из цинкатного 60%, цианистого 70%, сульфатного 90%, пирофосфатного и фторборатного 95%. Более пластичными являются цинковые покрытия, полученные из кислых электролитов, и менее пластичными — из щелочных.

Цианистые электролиты обладают недостатками: быстрая карбонизация,

резкое повышение хрупкости высокопрочных сталей при покрытии и токсичность. Основной причиной неустойчивости таких электролитов является неудовлетворительное соотношение между концентрациями щелочи и цианида, а именно завышенное содержание последнего. Кроме того, нет четкой корреляции между содержанием циана и ионами металла. Завышенное соотношение концентраций циана и щелочи приводит к тому, что в электролите возрастает содержание карбонатов, уменьшается концентрация цинка и циана, заметно снижаются η_k и η_a , а также ухудшается адгезия покрытия. Поэтому наиболее оптимальным составом цианистого электролита считают следующий (в г/л):

Zn (в виде металла)	30—40
NaCN	80—90
NaOH	50—100
Na ₂ S	0,5—1,5
Глицерин	0,5—1,5

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², скорость осаждения (при $i_k = 1$ А/дм²) составляет 12 мкм/ч. На рис. 53 представлены кривые катодной и анодной поляризации из цианистого электролита. По сравнению с другими электро-

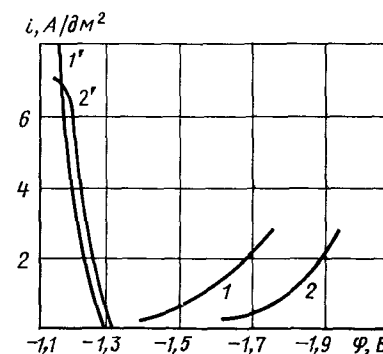


Рис. 53. Кривые катодной (1, 2) и анодной (1' и 2') поляризации цинка в цианистом электролите 1 — 60 г/л Zn, 100 г/л NaCN и 60 г/л NaOH; 2 — 60 г/л Zn и 200 г/л NaCN

28. Стойкость цинковых покрытий в проточной воде (60°C, 3000 ч)

Способ цинкования	Без термообработки		С последующей термообработкой		
	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Глубина коррозии, мкм	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Глубина коррозии, мкм	Время термообработки, мин
Электролитический	0,036	15,2	0,015	6,3	20
Диффузионный (в расплаве цинка)	0,035	14,9	0,099	4,1	10
Сталь без покрытия	0,651	241,6	—	—	—

29. Сравнительные данные по рассеивающей способности Рс цинковых электролитов

№ по пор.	Состав электролита		Температура, С	i_k , А/дм ²	η_k , %	Рс	U, В
	Компоненты	Содержание, г/л					
1	Zn(CN) ₂ NaCN	35 85	18–20	1,0	70–75	1,0	–1,5
2	ZnO NaOH NH ₄ Cl	25 120 0,3	30–40	0,8–1,0	98–100	0,6	–1,38
3	ZnO NH ₄ Cl H ₃ BO ₃ Клей сголярный	12 240 20 1,0	20	1,0	95–98	0,8	–1,15
4	ZnBF ₄ NH ₄ Cl NH ₄ BF ₄ KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O Солодковый корень	250 25 25 40 1	20	1,0	80–95	0,5	–0,65
5	ZnSO ₄ ·7H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O H ₃ BO ₃ Декстрин	300 100 30 10	20	1,0	98–100	0,4	–0,19

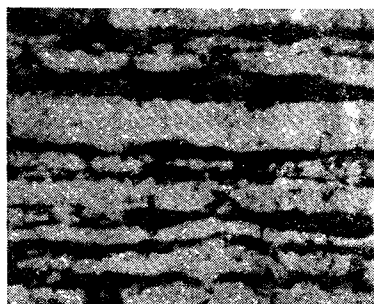
дитами они имеют наилучшую рассеивающую способность (табл. 29) и отрицательный потенциал восстановления цинка на катоде, что полностью исключает контактное выделение цинка на таких металлах, как сталь, титан, медь и др.

Микроструктура цинковых покрытий, полученных из цианистого электролита, представлена на рис. 54–57.

Нецианистые электролиты. В большинстве случаев применяют следующие нецианистые электролиты: сернокислые, пирофосфатные и цинкаты. Для блестящего цинкования используют сернокислый электролит (в г/л):

ZnSO ₄ ·7H ₂ O	250–300
Na ₂ SO ₄	80–100
H ₃ BO ₃	25–30
Декстрин (или желатина)	1,0

Режим электролиза: температура электролита 20±5°С, $i_k = 0,8 \div 1,2$ А/дм², аноды – из цинка. Блестящие цинковые покрытия более коррозион-
Рис. 54. Микроструктура поверхности детали из стали 10 после обезжиривания и травления (×400)



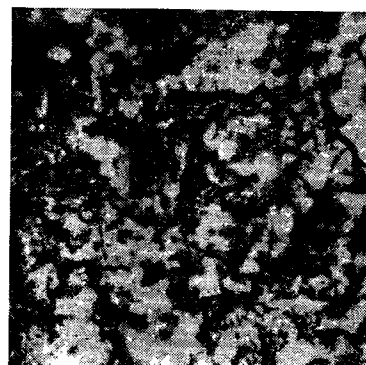
но-стойкие, чем матовые, и меньше подвержены загрязнению при контакте с другими предметами, а также захвату руками.

Наряду с сернокислым электролитом для блестящего цинкования применяют пирофосфатный электролит (в г/л):

Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	190–200
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	50–70
(NH ₄) ₂ C ₂ H ₅ O ₇	20–30
NH ₄ Cl	15–20
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	0,5–1,0
Сголярный клей	0,75–1,5
CS(NH ₂) ₂	0,1–0,15

Режим электролиза: температура электролита 35–45°С, pH = 9,0±10,0, $i_k = 1,5 \div 2,0$ А/дм², $i_a = 0,8$ А/дм². Выход по току составляет 75–80% (ниже, чем без добавки блескообразователя). При $i_k > 2,0$ А/дм² появляется пitting. Блестящие покрытия при толщине >5 мкм практически непористые. При введении в электролит кремнекислого натрия и тиомочевина цинк на катоде осаждается более равномерно. Микротвердость покрытий 100–150 кгс/мм². Для уменьшения пассивации цинковых анодов, в электролит вводят трехзамещенный цитрат аммония и хлористый аммоний. Однако и при этом анодная плотность

Рис. 55. Микроструктура поверхности детали из стали 10 после гидронескоструйной обработки и обезжиривания (×400)



тока должна быть в 2–3 раза меньше, чем катодная.

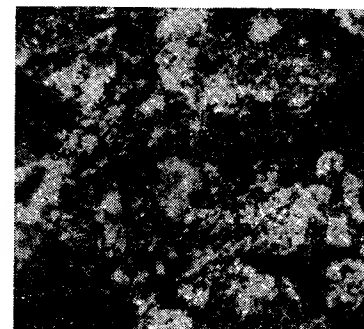
Для цинкования изделий простой конфигурации и крепежа применяют электролит (в г/л):

Zn (в виде металла)	6–10
NaOH	65–90
NaCN (свободный)	4–11

Режим электролиза: температура электролита 20±5°С, $i_k = 1,0$ А/дм², анод – из цинка. Рассеивающая способность электролита несколько ниже, чем обычного цианистого, скорость

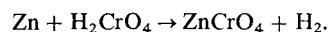
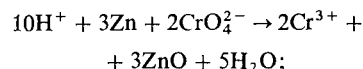
Рис. 56. Микроструктура цинкового покрытия на обезжиренной и травленной детали из стали 10 (×400) ($i_k = 1$ А/дм², температура электролита 20 С, толщина покрытия 10–12 мкм)

Рис. 57. Микроструктура цинкового покрытия на гидронескоструйной и обезжиренной стали 10 (×400)



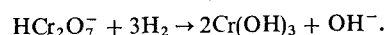
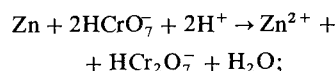
осаждения на 20% ниже (при прочих равных условиях электролиза).

Хроматирование цинковых покрытий. С целью повышения коррозионных свойств цинковых покрытий, а также придания им товарного вида их подвергают хроматированию. Механизм образования пассивной пленки сводится к следующему. В кислых хроматных растворах на поверхности цинка протекают две реакции:

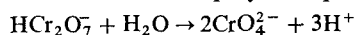


Таким образом, пассивная пленка состоит из хрома и окиси цинка, а трехвалентный хром находится в растворе.

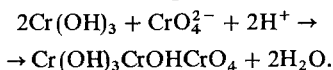
В концентрированных бихроматных растворах (100–200 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 5–15 г/л H_2SO_4) образуются пленки, в состав которых входит Cr^{2+} . При этом пассивная пленка образуется по реакции



В результате последней реакции раствор около поверхности детали подщелачивается и в нем образуется хромат



и осаждается оксихроматная пленка:



В таких пленках содержится ZnCrO_4 или ZnCr_2O_7 . Их адгезия к цинку настолько велика, что пленки не разрушаются даже при штамповке одноканальных заготовок.

Основные дефекты покрытия. При работе с цинковыми электролитами получают хрупкие покрытия из-за наличия органических загрязнений, вы-

сокой концентрации цинка или недостаточной концентрации циана и щелочи, а также высокой температуры электролита; покрытие имеет темный цвет, если в электролите есть примеси меди и олова (необходимо отфильтровать и проработать электролит при 0,1–0,2 А/дм² и ввести 3–4 г/л сернистого натрия). Шероховатые и грубые осадки цинка получают при наличии взвешенных частиц (шлама) в электролите или при высокой плотности тока; медленное наращивание цинка на катоде происходит из-за высокой концентрации циана в электролите; при накоплении в электролите карбонатов (> 100 г/л) на стенках ванны кристаллизуются соли.

В сульфатном электролите имеет место полочность и отслаивание покрытия из-за плохой подготовки деталей и высокой i_k ; при больших значениях i_k или недостатке H_2SO_4 получают губчатые осадки; при избытке H_2SO_4 происходит газовыделение на катоде (устраняют введением NaOH или Na_2CO_3); при загрязнении электролита механическими примесями или шламлении анодов покрытие становится шероховатым. В пиррофосфатном электролите получают темно-серое покрытие из-за наличия примесей меди и железа; на краях деталей образуется подгар и губчатый осадок, если завышены значения i_k или занижена температура; при недостатке в электролите NH_4Cl и Na_2SiO_3 покрытие бывает шероховатым, а на внутренней поверхности детали может отсутствовать; кристаллизация избыточных солей цинка вследствие понижения температуры электролита вызывает образование осадка белого цвета на стенках ванны и анодах.

Удаление некачественных цинковых покрытий. Цинк активнее большинства металлов (железа, меди и т. д.), поэтому снятие его не представляет особых затруднений. При этом значение коррозионного потенциала цинка изменяется в пределах от –0,76 до

–1,26 В. Цинковое покрытие со стали и магния удаляют в цианистых растворах, а с меди и латуни – в растворах щелочи или серной кислоты. Для снятия цинка с алюминия используют серную кислоту (1,33) при 20–40°С. Наибольшее распространение получили 20%-ный раствор NaOH , 10%-ный раствор H_2SO_4 и 10%-ный раствор нитрата аммония. Обычно в таких растворах скорость удаления цинка достигает 100 мкм/ч при комнатной температуре.

Для анодного удаления цинковых покрытий применяют раствор, содержащий 90 г/л NaCN ($t = 20 \div 25^\circ\text{C}$, $U = 6$ В) или 100–120 г/л NaOH ($t = 20 \div 40^\circ\text{C}$; $i_a = 2$ А/дм²; катод – из стали).

ПОКРyТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Сплав цинк – олово. Присадка олова в цинкатных электролитах позволяет получать плотные покрытия, содержащие до 0,5% Sn. Обычно присадку вводят в цинковые аноды. Сплав Zn – Sn является эвтектической смесью твердого раствора олова в цинке (α) с цинком.

Чистые цинковые аноды (рис. 58) склонны к скачкообразному переходу в транспассивное состояние, при котором обильно выделяется кислород и значительно облегчается ионизация цинка. Примеси олова в цинковых анодах предотвращают такое явление. Однако следует помнить, что скорость

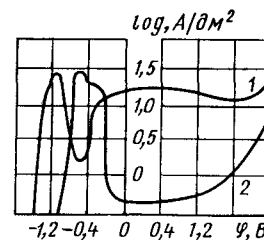


Рис. 58. Кривые анодной поляризации сплава Zn – Sn в цинкатном электролите: 1 – цинковый анод; 2 – оловянный

анодного растворения больше ($\eta_a = 100\%$), чем скорость восстановления цинка на катоде ($\eta_k = 95 \div 97\%$).

Покрытия цинк – олово улучшают паяемость деталей в более значительной степени, чем цинковые, и несколько повышают коррозионную стойкость. Их широко применяют для покрытия деталей радиотехнической и электронной промышленности. Основной состав электролита (в г/л):

ZnO	20–25
NaOH	100–120
Станнат	0,4–0,5

Режим электролиза: температура электролита 25–30°С, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², аноды – из цинка с присадкой 0,2–0,3% Sn.

Сплав цинк – никель. Легирование цинковых покрытий никелем способствует повышению коррозионной стойкости их с одновременным сохранением их потенциала по отношению к защищаемому металлу, например стали. Никель с цинком образует интерметаллическое соединение. Так, покрытия, содержащие ~2% никеля, в атмосфере с постоянной влажностью при $20 \pm 5^\circ\text{C}$ остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые. Наиболее коррозионно-стойкими являются покрытия Zn – Ni, содержащие 25–28% Ni. Такие покрытия по отношению к стали являются катодом. Твердость покрытий цинк – никель при 98% Zn составляет 115–125 кгс/мм², а при 72–87% Zn соответственно 400–450 кгс/мм². В большинстве случаев их получают из цианистого или аммиакатного электролита.

Цианистый электролит позволяет осаждать покрытия Zn – Ni, содержащие 5–10% никеля. Состав электролита (в г/л):

Zn (в виде металла)	3–5
Ni (в виде металла)	0,15–0,75
NaCN (общий)	85–100
NaOH (общий)	60–70

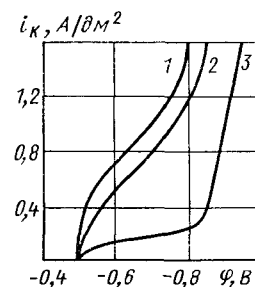


Рис. 59. Кривые катодной поляризации никеля (1), сплава Zn — Ni (2) и цинка (3)

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ\text{C}$, $i_k = 1 \div 3 \text{ А/дм}^2$, аноды — из цинка, $\eta_k = 80 \div 95\%$. С повышением концентрации никеля от 0,7 до 5,9 г/л увеличивается содержание никеля в сплаве до 5%, смещаются потенциалы выделения сплава в сторону положительных значений.

В силу того, что η_k близок к 90%, а доля тока, приходящегося на выделение никеля невелика, кривые 3—6 (рис. 59) можно считать парциальными для цинка.

Покрyтия Zn — Ni, осажденные при $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$ содержат до 5% Ni и отличаются блеском и светло-желтым оттенком. При концентрации никеля $> 5 \text{ г/л}$ получают губчатые осадки, хотя и увеличивается содержание никеля в сплаве.

Аммиакатный электролит позволяет получать качественные покрyтия сплавом цинк — никель, но на деталях более простой конфигурации. Состав электролита (в г/л):

Оксид цинка	10—15
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35—90
NH_4Cl	200—250
H_3BO_3	20—25

Режим электролиза: температура электролита $30\text{—}40^\circ\text{C}$, $i_k = 0,5 \div 2,0 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 8,5 \div 9,0$, аноды — из цинка, $\eta_k = 93 \div 96\%$.

При изменении концентрации ионов никеля (при прочих равных условиях электролиза) от 10 до 95 г/л увеличивается содержание никеля в сплаве от 13 до 22%, и покрyтия получают матовыми. Увеличение i_k от 0,5 до $3,0 \text{ А/дм}^2$ не влияет на состав сплава и η_k . С повышением температуры электролита до 60°C резко увеличивается содержание никеля в сплаве (от 21% при 20°C до 67% при 60°C и $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$). На катоде осаждаются темные покрyтия. При добавлении в электролит аммиака до $\text{pH} = 9,0$ покрyтия становятся светлыми.

Окрашивание цинковых покрyтий. С целью повышения коррозионной стойкости или придания декоративного вида цинковые покрyтия окрашивают или оксидируют. Оксидирование ведут с помощью переменного тока (50 Гц) при 30°C , $i_a = 20 \div 50 \text{ А/дм}^2$ и напряжении 3,5—7,5 В. При этом получают оксидные пленки толщиной 4—5 мкм, имеющие блестящую черную поверхность.

Химическое чернение цинковых покрyтий ведут в растворе (в г/л):

Сернокислый никель	75—80
Роданистый аммоний	15—20
Хлористый цинк	15—20
Уксуснокислый свинец	15—20

Температура чернения $20 \pm 5^\circ\text{C}$, время выдержки 1—3 мин. Раствор не корректируют, а заменяют новым.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОКРyТИЙ МЫШЬЯКОМ

Мышьяковые покрyтия имеют светло-серый цвет. В большинстве случаев их наносят на германий и кремний и реже на металлы с целью обеспечения паяемости. Мышьяк осаждают из электролита (в г/л):

As_2O_3	80—100
NaOH	100—120
Сегнетова соль	60—100

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,0$, $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$, аноды — из платины или графита. Катодный выход мышьяка по току составляет $\sim 100\%$. Электролит отличается хорошей рассеивающей способностью. Покрyтия мышьяка толщиной до 20—30 мкм имеют блестящий темно-серый цвет и обеспечивают надежное сцепление с полупроводниками и металлами. Электролит корректируют введением оксида мышьяка As_2O_3 . Хорошие результаты дает катодное восстановление мышьяка из раствора метаарсенита калия в глицерине при 210°C и катодной плотности тока 7—8 А/дм^2 . Такие покрyтия получают зеркально-блестящими и при толщинах более 15 мкм практически непористыми.

ПОКРyТИЯ СУРЬМОЙ

Гальванопокрyтия сурьмой используют для частичной замены оловянных при изготовлении печатных схем для обеспечения надежной пайки, для замены кадмия при защите стальных

изделий от коррозии в морских условиях и др. Цвет покрyтий серебристый блестящий.

Для осаждения сурьмяных покрyтий применяют электролит (в г/л):

Сурьмяновиннокислый калий	50—70
Сегнетова соль	3—5
Соляная кислота (1,19), мл, л	3—5
Формалин, мл, л	0,5—1,0

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1,75 \div 1,9$, $i_k = 0,5 \div 1,0 \text{ А/дм}^2$, $\eta_k = 95 \div 98\%$ и $\eta_a = 100\%$ (pH корректируют добавлением соляной кислоты). Электролит требует предварительной проработки в течение 10—20 ч при $i_k = 0,25 \text{ А/дм}^2$ и $S_a : S_k = 4 : 1$. При этом можно получать качественные покрyтия сурьмой толщиной до 200 мкм. Такие покрyтия представляют интерес и для создания омических и выпрямляющих контактов на полупроводниках.

Процесс выделения сурьмы на катоде лимитируется кристаллизационной поляризацией, как и висмута, так как оба металла имеют электронное состояние s^2p^3 , и их кристаллические решетки определяются значительной ковалентной составляющей связи.

В тартратных растворах сурьмяные аноды легко пассивируются. Добавка сегнетовой соли способствует растворению пассивной пленки. Скорость растворения сурьмы (рис. 60, участок 1) не зависит от концентрации тартрат-ионов. Потенциал анодного растворения не изменяется и при замене тартратов цитратами.

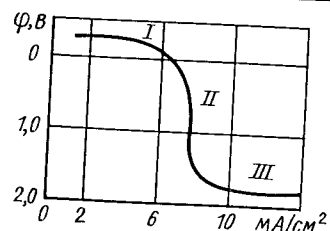
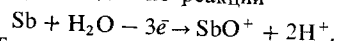
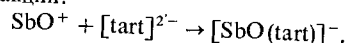


Рис. 60. Кривые анодной поляризации сурьмы в тартратном электролите (pH = 1,8)

Максимум перенапряжения анодного растворения Sb соответствует pH = 5 (0,15 В). Это связано с нарастанием концентрационной поляризации по ионам H⁺, так как растворение сурьмы происходит по реакции



Тартрат-ион играет основную роль в последующем образовании комплекса с ионами сурьмы, которое происходит даже в прианодном слое по реакции:

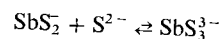


Поэтому комплексообразование сурьмы является определяющим фактором при переходе от участка I к участку II. При недостатке тартрат-ионов у поверхности анода повышается концентрация ионов SbO⁺, что приводит к образованию малорастворимой трехокиси сурьмы. При равенстве скоростей образования и растворения пассивной пленки скорость анодного процесса не зависит от потенциала.

Для получения качественных сурьмяных покрытий применяют электролиты (в г/л):

Сульфатно-щелочной	
Na ₂ S	60–65
NaOH	25–30
Na ₂ CO ₃	35–40
Sb (в виде металла)	50–60
Солянокислый	
HCl	100–110
Sb (в виде металла)	60–65
Водно-глицериновый	
NaOH	105–110
Sb (в виде металла)	20–25
Глицерин, мл/л	60–70

В первом электролите имеет место равновесие:



и на катоде первичным процессом является восстановление комплексных дитиоантимонит-ионов. Последние восстанавливаются при отсутствии ионов SbS₂, и разряд их сопровождается выделением водорода.

В водно-глицериновом электролите при наличии щелочи сурьма содержится в виде комплексных анионов типа SbO₂⁻ и SbO₃³⁻. В солянокислом электролите катодное восстановление протекает с участием анионов SbCl₄⁻ или SbCl₆³⁻.

Осадки сурьмы из сульфатно-щелочного электролита получают аморфно-кристаллическими, из водно-глицериновых — кристаллическими, а из солянокислых — аморфными. Микротвердость сурьмяных покрытий в основном составляет 115–120 кгс/мм².

На рис. 61 представлена зависимость η_k и коэффициента отражения сурьмяных покрытий от i_k в сульфатном электролите.

Для скоростного осаждения сурьмы на полупроводники применяют электролит, который приготавливают следующим образом: 370 г металлической сурьмы растирают в ступке, просеивают через сито, помещают в фарфоровую чашку и заливают серной кислотой (1,84) в количестве 8–17 г.

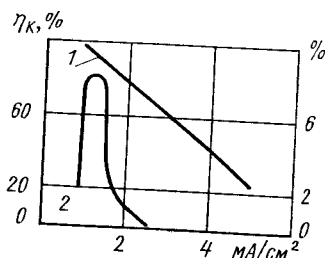


Рис. 61. Зависимость выхода по току (1) и коэффициента отражения (2) покрытия от плотности тока [1,5 г/л (Sb₂(SO₄)₃, 150 г/л H₂SO₄]

Смесь подогревают при непрерывном перемешивании до прекращения выделения SO₄²⁻ и образования однородной белой массы тестообразной консистенции. После этого в рабочую ванну из винипласта наливают 440–450 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и постепенно при перемешивании вводят полученную массу. Затем смесь разбавляют, вводя в нее 370 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают и отстаивают в течение нескольких суток. Готовый электролит требует проработки при 20 ± 5°C в течение 70–100 ч при $i_k = 50$ А/дм² с анодами из сурьмы. Режим электролиза: температура 15–25°C, $i_k = 30 \div 50$ А/дм², $\eta_k = \eta_a = 100\%$.

ПОКРyТИЕ ВИСМУТОМ

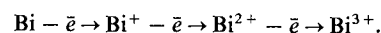
В большинстве случаев гальванопокрытия висмутом применяют для создания электрических контактов на полупроводниках (на кремнии и германии они образуют выпрямляющий или омический контакт). Висмутовые покрытия имеют серебристо-белый цвет и температуру плавления 270°C. Для осаждения покрытий применяют растворимые висмутовые аноды по ГОСТ 10928–75.

В большинстве случаев висмут осаждают из перхлоратного электролита (в г/л):

Bi(ClO ₄) ₃	50–60
HClO ₄	350–400
Желатина	1–1,5
или фенол	2–3

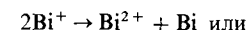
Режим электролиза: температура электролита 20 ± 5°C, $i_k = 1 \div 3$ А/дм², аноды — из висмута.

Скорость анодного процесса при малых значениях i_a определяется скоростью отрыва второго электрона по схеме

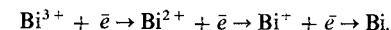


При больших значениях i_a стадий, определяющей скорость, становится

отрыв первого электрона. Это связано с нестабильностью ионов низшей валентности и способностью иона Bi⁺ переходить в Bi²⁺ или Bi³⁺:



Накопление ионов Bi⁺ приводит к изменению лимитирующей стадии на катоде:



При потенциалах осаждения висмута водород практически не выделяется. В присутствии ионов Cl⁻ заметно ускоряются электрохимические процессы. В соответствии с этим i_k увеличивается при добавлении HCl. Добавки желатин или фенола, наоборот, снижают i_k , так как блокируют часть катодной поверхности. Через 2 мин после начала адсорбции желатина закрывает 60% поверхности катода, а фенол ~98%.

Наряду с перхлоратным электролитом для получения качественных покрытий применяют и азотнокислототрилоновый (в г/л):

Bi(NO ₃) ₃	16–20
Трилон Б	150–170
Аммоний лимоннокислый	20–25
Клей столярный	2,5–3,0

Режим электролиза: температура 20–25°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², pH = 9,0 ÷ 8,5, аноды — из угля. Покрытие висмута из такого электролита имеют микротвердость порядка 130–140 кгс/мм² и внутреннее напряжение ~1 кгс/см².

Устойчивость и стабильность электролита зависит от соотношения содержания трилона Б и соли висмута.

При соотношении от 3 до 4 покрытия получают плотными и мелкокристаллическими, что объясняется смещением катодного потенциала в сторону отрицательных значений на 0,35 В.

С уменьшением pH электролита от 11 до 8 при $i_k = 1$ А/дм² и $t = 25^\circ\text{C}$ выход по току увеличивается до 45%.

Но наиболее качественные покрытия получают при $pH = 9,0$, хотя η_k при этом падает до 25%. С повышением i_k выход по току снижается, а с повышением температуры до 50°C, наоборот, увеличивается, но покрытия становятся хрупкими.

Наряду с указанным применяют пирофосфатный электролит (в г/л):

Пирофосфат калия	200—220
Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	150—180
$BiCl_3 \cdot H_2O$	45—50
Декстрин	5—10
HCl	90—100

Режим электролиза: температура комнатная, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², $pH = 10$, аноды — из висмута.

ПОКРЫТИЯ РУТЕНИЕМ

Рутений применяют в качестве гальванопокрытия для электрических контактов, работающих в условиях эрозионного износа. При повышенных температурах покрытия не тускнеют и не теряют блеска на воздухе и в среде, богатой кислородом. Это позволяет их использовать для защиты серебра от потемнения (толщина 1—1,5 мкм) при изготовлении отражателей. По износо- и коррозионной стойкости рутениевые покрытия (толщина 1—2 мкм) сопоставимы с родиевыми. Цвет рутениевых покрытий серебристо-белый. Их твердость достигает 1200 кгс/мм², а износостойкость примерно в 10 раз выше, чем серебряных. Удельное электросопротивление рутениевых покрытий составляет $14,5 \times 10^{-4}$ Ом·м.

Наиболее применимым для получения таких покрытий является хлоридный электролит (в г/л):

Хлорид рутения ($RuCl_3$)	2—3,5
HCl	35—40

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ C$, $i_k = 40 \div 50$ А/дм², ток переменный, $S_k:S_a = 3:1$ ($i_a = 17$ А/дм²). Направление тока изменяют с помощью диодов, включенных в рабочую сеть в противоположных направлениях. Реостаты последовательно соединяют с диодами, что дает возможность подобрать любые соотношения $i_k:i_a$.

Покрyтия по меди, латуни, серебру,

ПОКРЫТИЯ РУТЕНИЕМ, РОДИЕМ, ПАЛЛАДИЕМ И ИХ СПЛАВАМИ

платине получают светлыми, но матовыми, толщина их < 15 мкм, твердость 900—1100 кгс/мм². Для уменьшения потерь металла при электролизе в связи с образованием летучей и ядовитой четырехокиси рутения катодное и анодное пространство ванны разделяют диафрагмой. При рутенировании применяют нерастворимые аноды из платины.

Наряду с хлоридным применяют нитрозохлоридный электролит, содержащий $RuNOCl_3$ (в виде металла) (4—5 г/л) и H_2SO_4 (5—15 г/л). Режим электролиза: температура электролита 65—70°C, $i_k = 1,0 \div 1,5$ А/дм², аноды — из платины. Покрyтия толщиной до 6 мкм при таких условиях получают светлыми и плотными.

В сернокислом (сульфатном) электролите рутений существует в трех- и четырехвалентной форме, а в нитрозохлоридном — только в четырехвалентной. После катодной проработки содержание четырехвалентного рутения во всех электролитах уменьшается. При анодной проработке форма рутения не изменяется. Зависимость η_k от катодной плотности тока в нитрозохлоридном электролите представлена на рис. 62. Для уменьшения внутренних напряжений в электролит рекомендуется вводить $Al_2(SO_4)_3$, а η_a повышать за счет добавки трилона Б (30—50 г/л). В сернокислом электролите, содержащем гидрооксихлорид рутения (4 г/л) и H_2SO_4 (150 г/л), цвет покрытий изменяется в зависимости от содержания в нем серной кислоты: при заниженном они получают темными,

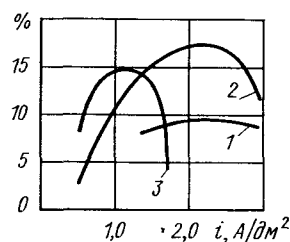


Рис. 62. Зависимость выхода по току от плотности тока в электролите: 1 — 6,5 г/л RuNOCl_3 и 16 г/л H_2SO_4 (анод без диафрагмы); 2 — тот же, с диафрагмой; 3 — 3 г/л Ru и 110 г/л H_2SO_4

а при повышенном — светлыми и полублестящими.

Предварительное серебрение или палладирование латуней позволяет избежать их подтравливания в процессе рутенирования. На платиновом аноде при рутенировании наблюдается выделение кислорода, а при $i_a = 0,4 \text{ A/дм}^2$ — образование бурых паров RuO_4 .

Наиболее перспективным электролитом является нитрозосульфаминовый (в г/л):

Нитрохлорид рутения (металл) 4–5
Сульфаминовая кислота 50–60

Режим электролиза: температура электролита 60–70°C, $i_k = 1,0 \text{ A/дм}^2$, pH = 1,5–2,0, аноды — из платины.

Катодный выход по току достигает 100 % при pH = 2,0, при дальнейшем повышении pH покрытия темнеют. При перемешивании электролита уменьшается η_k . Покрyтия рутением толщиной < 2,5 мкм гладкие и блестящие с 55–65%-ной отражательной способностью. Микротвердость таких покрытий составляет 800–900 кгс/мм².

Трудность получения растворимых соединений рутения препятствует широкому внедрению этих покрытий. Однако под действием переменного тока рутений легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Так, растворение порошкообразного рутения ведут (при его контакте с пла-

тиновой проволокой) при $i_k = 0,1 \text{ A/дм}^2$ в растворе соляной кислоты. В результате получается раствор четыреххлористого рутения, обеспечивающий катодное восстановление плотных компактных покрытий, надежно сцепленных с основой и с $\eta_k \sim 12\%$. Разность потенциала между платиной и порошком рутения составляет 0,148 В. При этом рутений выполняет функцию анода. Платиновая проволока той частью, которая находится в рутениновом порошке, должна быть изолирована кислотостойким лаком.

ПОКРyТИЯ РОДИЕМ

Родиевые покрытия отличаются большой твердостью (до 900 кгс/мм²), обусловленной высоким значением активационного перенапряжения и содержанием соосажденного водорода. Покрyтия обладают мелкозернистой структурой. Отражательная способность их в среде сероводорода и других сернистых соединений может превышать отражательную способность серебра и золота (рис. 63). Покрyтия не растрескиваются и характер основы не влияет на значения напряжений. При кипячении в воде внутренние напряжения снижаются.

Родиевые покрытия не окисляются при $t < 500^\circ\text{C}$, что обеспечивает стабильность их переходного сопротивления. Тонкий слой родия используют как барьер, предотвращающий диффу-

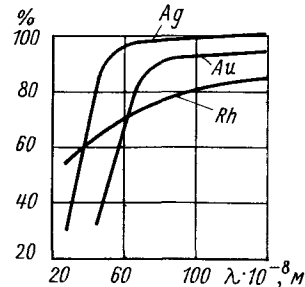


Рис. 63. Зависимость отражательной способности от длины волны

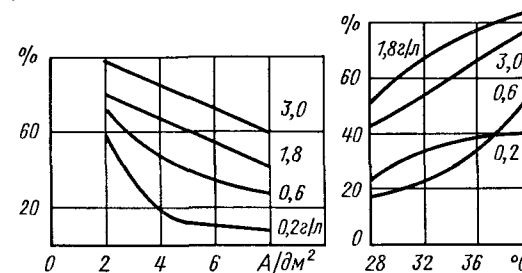


Рис. 64. Зависимость выхода по току от плотности тока при различной концентрации родия в электролите (содержание H_2SO_4 равно 26 г/л; температура электролита 50°C)

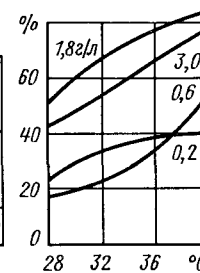


Рис. 65. Зависимость выхода по току от температуры при различной концентрации родия в электролите

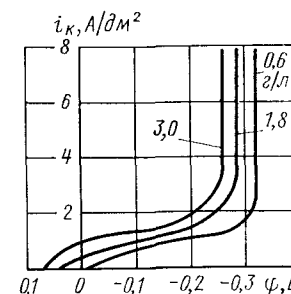


Рис. 66. Кривые катодной поляризации родия ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ г/л}$) при различной его концентрации в электролите

зию между золотом и медью, серебром и пермаллоем. Покрyтия родием молибденовых и вольфрамовых деталей снижают их электронную эмиссию.

В большинстве случаев родий осаждают из сульфатных электролитов. Их преимущества перед фосфатными и аминоклоридными: большая стабильность и возможность получения толстых слоев родия. Сульфатный электролит содержит Rh (5–7 г/л) и H_2SO_4 (40–50 г/л). Температура электролита 20–30°C, $i_k = 0,8 \pm 1 \text{ A/дм}^2$. Добавление в электролит 5–6 г/л алюминия или магния способствует почти полному снятию напряжений в осадках. Примеси (добавки) серебра и висмута в электролите повышают отражательную способность покрытий. Детали следует подвешивать под током, а в процессе родирования встряхивать их. Такие условия электролиза обеспечивают $\eta_k = 70 \div 75\%$ при $i_k = 0,8 \text{ A/дм}^2$.

При уменьшении концентрации родия в электролите на 10% ухудшается качество покрытия, поэтому электролит следует корректировать из расчета убыли и только концентрированным раствором сульфата родия. Содержание H_2SO_4 необходимо поддерживать в пределах 45–50 г/л. Добавки сульфата натрия и селеновой кислоты сни-

жают внутренние напряжения родиевых покрытий. С повышением температуры от 25 до 50°C η_k увеличивается от 40 до 60%, а при перемешивании и прочих равных условиях электролиза — до 90%. Зависимость η_k от i_k и температуры электролита показана на рис. 64–65.

Кривые изменения катодного потенциала (рис. 66) от i_k имеют два резко отличающихся друг от друга участка: первый характерен значительной поляризацией при малых значениях i_k , а второй — крутым подъемом поляризационных кривых. При малых значениях i_k определяющим является диффузионный процесс, а при больших значениях i_k — химическая поляризация. Повышение концентрации H_2SO_4 приводит к некоторому снижению предельной плотности тока, а увеличение концентрации родия в электролите — к ее повышению.

В процессе родирования вследствие высокой агрессивности электролита происходит подтравливание деталей и накопление меди, цинка, железа и других металлов в растворе, что приводит к получению губчатых и темных покрытий. Допустимая концентрация этих металлов не превышает 2–3 мг/л. Примеси цианидов и щелочных соединений в электролите роди-

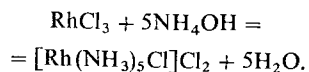
рования вызывают пассивацию отдельных участков катода.

Родиевые покрытия не защищают черные металлы и легкие сплавы от коррозии, поэтому для них требуется комплекс промежуточных покрытий (цинковое, медное, никелевое). Серебро можно родировать, однако на покрытии возможны разводы и белые пятна, появляющиеся за счет трещин в тонких слоях. Эти дефекты не устраняются даже полировкой. Поэтому серебро следует предварительно протравить в 50%-ном растворе H_2SO_4 и нанести слой никеля толщиной 10 мкм.

Процесс родирования следует вести в стеклянной ванне, так как контакт электролита с органическими материалами приводит к тому, что покрытия родия становятся черными, а выход по току сильно уменьшается. Серые и темные покрытия получают при пониженной концентрации родия и загрязнении электролитов примесями. Когда детали перед покрытием плохо обезжиривают и активируют, осадки на катоде становятся пятнистыми.

Аминохлоридный электролит родирования содержит аминохлоридную соль $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ концентрацией Rh^{3+} (6–7 г/л) в виде металла. Для получения 1 л электролита 25 г $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 40–50°C и при энергичном перемешивании обрабатывают 25%-ным раствором аммиака. Затем эту смесь нагревают на водяной бане при 90–95°C до перехода осадка в аммиачный комплекс и удаления избытка аммиака.

Реакция образования комплекса:



В полученный раствор добавляют горячую дистиллированную воду, корректируют pH в пределах 7,5–8,5 и приступают к работе. Режим электролиза: температура электролита 70–

80°C, $i_k = 2 \div 4$ А/дм², $\eta_k = 57 \div 65\%$, аноды — из листового родия по ГОСТ 13098–67 (99,7% родия и 0,3% благородных металлов), постоянное перемешивание электролита и периодическая фильтрация. В результате получают светлое блестящее покрытие микротвердостью 800–850 кгс/мм². Микроструктура родиевого покрытия представлена на рис. 67.

При низкой концентрации Rh^{3+} и высоких значениях pH аминохлоридного электролита получают темные покрытия. Белый налет и полосы на покрытии появляются под влиянием низких значений i_k или высокой температуры. Блестящие покрытия с низким значением η_k осаждаются при малых значениях pH и малой концентрации Rh^{3+} . Примеси железа и никеля в электролите вызывают образование налета и шелушение покрытия.

Регенерацию и очистку электролитов родирования ведут посредством осаждения родия на медную фольгу с последующим ее растворением в азотной кислоте, также поступают и с бракованными деталями. Затем мелкие чешуйки родия промывают, сушат и измельчают в суге. Порошок, смешанный с перекисью бария, масса которого в 3 раза больше, спекают в фарфоровом тигле при 900°C (в течение 4 ч), обрабатывают соляной кислотой, уна-

Рис. 67. Микроструктура покрытия родием из электролита при $i_k = 0.6$ А/дм² ($\times 400$)



ривают до удаления избытка HCl, разбавляют водой и удаляют из раствора соли бария добавлением H_2SO_4 по каплям. Полученный раствор $RhCl_3$ используют для приготовления электролита.

Регенерацию родия из промывных вод ванн-уловителей производят путем доведения pH до 7 и выпаривания воды до получения раствора соли типа $Rh(OH)_3$.

От примесей различных металлов электролит очищают экстракционным способом с помощью диэтилдитиокарбамата натрия. При pH = 3 этот экстракт-агент образует комплексное соединение серебра, ртути, свинца, меди и других металлов.

Родий не образует комплексы с этим агентом и остается в электролите в неизменном виде. Поэтому к очищаемому электролиту добавляют 20%-ный раствор этого вещества в четыреххлористом углероде при pH = 3. Раствор тщательно перемешивают в течение 3–5 мин.

Для освобождения электролита от органических примесей его обрабатывают активированным углем или кипятят, добавив 30%-ный раствор H_2O_2 (10–15 мл/л) с последующей фильтрацией. Если электролит загрязнен ионами Cl^- , то родий осаждают в виде гидроокиси, вводя в ванну 30%-ный раствор КОН. Выпавший осадок при этом отмывают от хлора и используют для приготовления свежего электролита.

Удаление родиевых покрытий. С никелированной латуни родий снимают путем анодного растворения в H_2SO_4 (1.62) при 30–40°C и напряжении 6–7 В, катод — из свинца. Длительность снятия составляет 1 ч.

Отделившийся родий плавает в растворе в виде металлических блесков, которые затем отфильтровывают, промывают и прокашивают обычным способом. Покрытия рекомендуется также удалять погружением их в расплав цианида натрия или калия.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ПОКРЫТИЯ РОДИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Родирование магнитных дисков. На магнитные диски, покрытые сплавом кобальт–вольфрам, родий осаждают из электролита, содержащего 13–15 г/л родия и 50–60 г/л H_2SO_4 . Режим родирования: температура комнатная, $i_k = 5 \div 7$ А/дм², анод — из родия. Покрытия родия практически не изменяют магнитного свойства дисков и при толщине 0,5 мкм являются непористыми (пора на 1 см² поверхности). Однако износостойкость покрытий при этом незначительная, хотя микротвердость их составляет 650–700 кгс/мм². Более износостойкие покрытия родием получают при $i_k = 1,0$ А/дм², но пористость покрытий при этом увеличивается до 4 пор/см².

Электролит готовят путем растворения родия в растворе H_2SO_4 (50 г/л) под воздействием переменного тока промышленной частоты. Родиевые электроды активируют в растворе HCl (1:2) переменным током при плотности тока 50 А/дм² в течение 5–10 мин. Рабочую ванну помещают в термостат и включают в сеть переменного тока промышленной частоты через трансформатор. После включения электролит должен работать в течение 5–10 мин при плотности тока 20–80 А/дм², затем в раствор вводят по каплям 30%-ный раствор перекиси водорода. Количество перекиси зависит от плотности тока: при 20 А/дм² оно равно 0,8–1,5 г/л, а при 80 А/дм² — 2,5 г/л. Родий растворяют при 18–20°C.

Из электролита, приготовленного таким способом, после удаления перекиси водорода родий восстанавливается с более высоким значением η_k , с меньшими внутренними напряжениями, чем из других известных электролитов.

Наряду с указанным составом для нанесения родия на магнитоуправляемые контакты (в частности из пермаллоя марки Н-52) применяют электролит (в г/л):

Родий (в виде металла)	4—12
Кислота серная	15—150
Кислота сульфаминовая	10—20

Режим электролиза: температура электролита 40—50°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из родия или платины. Для уменьшения внутренних напряжений родиевые покрытия необходимо отжигать при 450—550°C.

Родий, нанесенный на пермаллой, дает нестабильное переходное сопротивление из-за диффузии железа из основного материала в покрытие. Поэтому перед родированием контакты покрывают сплавом золото — кобальт (10% кобальта) толщиной 1,5—2 мкм. Одним из недостатков родиевых покрытий является абразивный износ. Поэтому родий применяют в паре с более мягким металлом, например со сплавом серебро — палладий.

Покрyтия сплавом родий — никель. Для осаждения сплава Rh — Ni применяют электролит (в г/л):

Сульфат родия (в виде металла)	4—5
Сульфат никеля (в виде металла)	20—25
Борная кислота	40

Режим электролиза: температура электролита 45—50°C, $i_k = 1 \div 4$ А/дм², рН = 3,5 ÷ 4,0. Получаемый сплав содержит 20—40% родия. Внутреннее напряжение таких покрытий составляет 4200—3800 кгс/см², а микротвердость 720—670 кгс/мм². С повышением концентрации никеля в электролите и i_k микротвердость сплава понижается.

Покрyтия Rh — Ni толщиной до 5 мкм, содержащие 20% Rh, повторяют структуру подложки.

Скорость коррозии сплава (25—30% родия) в 5%-ном растворе HNO₃ в 8 раз меньше скорости коррозии никеля. В сернокислом растворе (1 г/л H₂SO₄ и 50 г/л сульфата натрия) эти покрытия не корродируют в то время, как скорость коррозии никеля составляет 2,1 мг/(дм² · ч). В растворе соляной кислоты (5 г/л) они корродируют в 10—12 раз меньше, чем никелевые покрытия. Осадки Rh — Ni толщиной более 3 мкм практически непористы.

ПОКРyТИЯ ПАЛЛАДИЕМ

Цвет палладиевых покрытий изменяется от серебристо-белого до серого. Они характеризуются повышенной твердостью (200—450 кгс/мм²), блеском, стойкостью против атмосферной коррозии. Удельное электрическое сопротивление их равно $\sim 0,107 \times 10^{-4}$ Ом · м.

После нанесения покрытия на тонкостенные изделия механические свойства последних ухудшаются из-за поглощения водорода палладиевым покрытием.

Электропроводность палладиевых покрытий в 7 раз ниже, чем серебряных, но она не меняется даже при длительном нагревании до 300°C. Переходное сопротивление гальванического палладия при силе тока 0,02 А и нагрузке 5 гс равно 0,016—0,02 Ом, а при нагрузке 200 гс и силе тока 0,5 А равно 0,008 Ом. Износостойкость палладиевых покрытий в 15—20 раз выше, чем серебряных, а пористость при толщинах > 5 мкм практически равна нулю.

Высокие механические свойства, хорошая коррозионная стойкость и удовлетворительная электропроводность палладия обеспечили ему широкое применение в электротехнической промышленности (радиотехнике и электронике) для покрытия контактов различной аппаратуры. Однако в слабых цепях и в герметичных изделиях (объемах) его применение в качестве покрытия ограничивается тем, что наличие органических продуктов в замкнутом объеме приводит к заметному повышению переходного сопротивления контактов. Кроме того, водород, адсорбируемый покрытием палладия, ухудшает прочность сцепления с основным металлом. В негерметичной аппаратуре палладиевые покрытия могут заменять золотые.

Основным недостатком палладия является микротрещиноватость. Так, например, внутренние напряжения в покрытиях палладия могут достигать

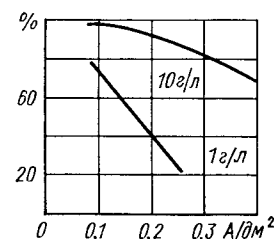
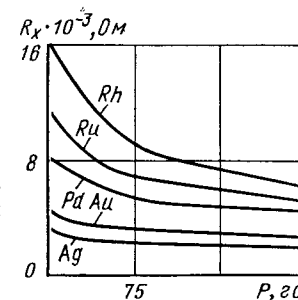


Рис. 68. Зависимость выхода по току от плотности тока при различной концентрации палладия в электролите

Рис. 69. Зависимость переходного сопротивления покрытия от контактной нагрузки



7000 кгс/см². Отжиг при 300—350°C улучшает эластичность покрытий, но снижает их микротвердость до 150 кгс/мм². Повышенная влажность среды приводит к увеличению переходного сопротивления покрытий при малом контактном давлении.

Для осаждения палладиевых покрытий существуют хлоридный, сульфаматный, аминоклоридный, фосфорный и другие электролиты (в г/л):

Pd(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂	8—10
NH ₄ NO ₃	80—100
NaNO ₃	10—15

Температура электролита 50—60°C, рН = 0,01.

Pd (в виде металла)	10—12
NH ₄ NH ₂ SO ₃	80—100

Температура электролита — 40—55°C, рН = 8,5.

Pd (в виде металла)	15—20
NH ₄ Cl	10—15
NH ₄ OH	40—50
(NH ₄) ₂ SO ₄	20—25

Температура электролита 25—30°C, рН = 8,5.

Pd (в виде металла)	12—15
NH ₄ NO ₃	25—30

Температура электролита 25—30°C, рН = 8,5.

Pd (в виде металла)	12—15
(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	5—10

Температура электролита 30—40°C, рН = 8,5.

Pd (в виде металла)	12—15
(NH ₄) ₃ PO ₄	5—10

Температура электролита 25—30°C, рН = 8,5.

В большинстве случаев катодная плотность тока составляет $\sim 1,0$ А/дм². Лучшим электролитом признан сульфаматный, обеспечивающий при $i_k = 0,5 \div 1,5$ А/дм² $\eta_k = 60\%$ и осаждение блестящих покрытий толщиной 30 мкм.

Наряду с сульфаматным широко применяют аминоклоридный электролит (в г/л):

Pd	25—35
NH ₄ Cl	15—20
NH ₄ OH	2,5

Температура электролита 18—25°C, рН = 8,5 ÷ 9,5, $i_k = 0,75 \div 1,5$ А/дм², аноды — из палладия или платины. Растворимость палладиевых анодов в таком электролите составляет 0,18 г/дм² при $i_k = 0,5$ А/дм². Микротвердость покрытий, полученных при использовании аминоклоридного и фосфорного электролитов, соответственно равна 200—230 и 350—380 кгс/мм², а внутренние напряжения 3000 и 7000 кгс/см². Чем ниже i_k , тем лучше сцепление палладия с подслоем или основой и тем эластичнее покрытие. Зависимость η_k от i_k и концентрации палладия в электролите представлена на рис. 68, а зависимость переходного сопротивления палладиевых покрытий от тех же факторов дана на рис. 69.

Повышение температуры электролита приводит к осаждению комплексной соли палладия и нарушению нормальной работы. Недостатком такого электролита является выделение на

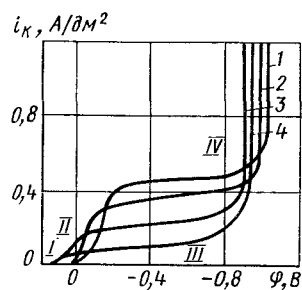


Рис. 70. Кривые катодной поляризации палладия (температура электролита 40°C): 1 — без разбавления; 2 — двукратное разбавление; 3 — пятикратное; 4 — десятикратное

аноде наряду с кислородом газообразного хлора. С увеличением концентрации палладия в электролите увеличивается i_k , но при этом снижается η_k . В концентрированном электролите при $i_k = 0,2 \text{ А/дм}^2$ $\eta_k = 95\%$, а при $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$ $\eta_k = 75 \div 80\%$. В качестве блескообразователя в аминоклоридный электролит вводят протальбиновую кислоту ($\sim 0,05\text{--}0,1 \text{ г/л}$).

В технике применяют щелочной электролит, состоящий из Pd (3–3,5 г/л) и КОН (150–200 г/л). Режим электролиза: температура электролита 20–25°C, $i_k = 0,1 \div 0,3 \text{ А/дм}^2$, аноды — из палладия. Такие условия работы обеспечивают получение светлых и блестящих покрытий. Палладий в электролите находится в виде $\text{K}_2\text{Pd}(\text{OH})_4$: $\text{PdCl}_2 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{Pd}(\text{OH})_4 + 2\text{KCl}$.

Катодная поляризация (рис. 70) в щелочном электролите состоит из четырех участков. При самых низких плотностях тока ($1 \cdot 10^{-2} \text{ А/дм}^2$) потенциал катода смещается в сторону отрицательных значений на 0,1–0,25 от стационарного (участок I). При повышении i_k потенциал остается почти постоянным (участок II). Затем следует площадка предельной плотности тока (участок III), после которой потенциал в малой степени зависит от силы поляризационного тока (участок IV).

С увеличением концентрации КОН при постоянной концентрации палладия, значение потенциала уменьшается и понижается предельный ток выделения металла. С увеличением концентрации Pd прямо пропорционально возрастает предельное значение i_k , а перенапряжение выделения палладия уменьшается. С увеличением i_k от 0,07 до 0,4 А/дм² выход палладия по току резко падает от 100 до 13% соответственно. Микроструктура палладиевых покрытий представлена на рис. 71–72.

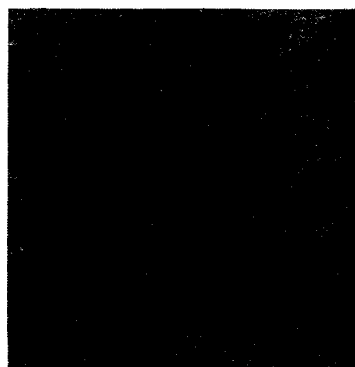
Этилендиаминный электролит применяют для скоростного осаждения палладия по подслою серебра. Состав электролита (в г/л):

Хлорид палладия 10–20
Этилендиамин (20%-ный) 30–60
Борная кислота 25–35

Режим электролиза: температура электролита 18–35°C, $i_k = 0,5 \div 1 \text{ А/дм}^2$, pH = 7 ÷ 8, аноды — из палладия, перемешивание электролита посредством мешалки. Скорость катодного восстановления при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ составляет 12 мкм/ч. Этилендиамин применяют по МРТУ 6-09-839–65.

Для приготовления 1 л электролита берут 30 г $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в 0,5 л разбавленной соляной кислоты

Рис. 71. Микроструктура палладиевого покрытия (без подслоя серебра) из аминоклоридного электролита ($\times 450$)

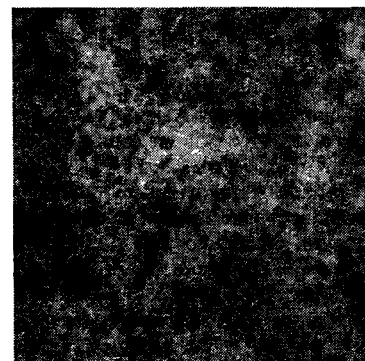


30. Характеристики палладиевых покрытий из различных электролитов

Характеристика	Электролит		
	сульфаматный	аминоклоридный	этилендиаминный
Отражательная способность, %	70	64	60
Минимальная толщина непористых покрытий, мкм	5,0	2,0	2,0
Минимальная толщина начала растрескивания покрытия, мкм	7,0	15,0	30
Микротвердость, кгс/мм ²	310	260	200
Начальные внутренние напряжения, кгс/см ²	24	19	21
Эластичность, %	1,2	3,0	6,0
Среднее истирание контактной поверхности, мкм	1,7	1,3	3,0
Максимальное истирание плоской поверхности, мкм	0,7	0,3	0,17
Переходное электросопротивление при нагрузке на контакт 10 гс, Ом	0,05	0,045	0,045

(1, 4). Раствор оставляют на 8–10 ч до полного растворения осадка. Затем его нагревают до 60–90°C и небольшими порциями (по 10–15 мл) добавляют в него 200 мл аммиака (25%-ный раствор) до полного растворения

Рис. 72. Микроструктура палладиевого покрытия (с подслоем серебра) из аминоклоридного электролита ($\times 450$)



[$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$]. После растворения получается комплекс желто-зеленого цвета. Далее в раствор добавляют сначала 40–50 мл концентрированной соляной кислоты и затем 10–20 мл HCl до pH = 2. При этом выпадает желто-оранжевый осадок в виде мелких кристаллов. Полученный осадок фильтруют на вакуум-фильтре (через простую фильтровальную бумагу). Осадок отмывают от ионов хлора холодной дистиллированной водой при 3–8°C и растворяют в 52 мл этилендиамина. Полученный раствор кипятят до удаления запаха аммиака (1 ч), добавляют 25 г H_3BO_3 фильтруют (фильтр «синяя лента») и разбавляют водой до объема 2 л. Проверяют pH = 7 ÷ 8 и анализируют состав электролита. Сравнительная характеристика свойств палладиевых покрытий показана в табл. 30.

Регенерации и очистка электролитов. Электролиты очищают от механических примесей и добавляют концентрированную соляную кислоту HCl из

расчета 100 г/л при содержании в регенерируемом растворе 20 г/л палладия. Раствор перемешивают до полного выпадения осадка диаминохлорида палладия.

После проверки полноты осаждения осадок отфильтровывают, 4–5 раз промывают в 2%-ном растворе HCl и 2 раза в холодной воде и используют для приготовления и корректирования электролитов, растворив в аммиаке.

Регенерацию электролитов палладирования можно вести осаждением палладия на катоде из коррозионно-стойкой стали 12Х18Н9Т.

Удаление некачественных палладиевых покрытий со стали, меди, латуни или серебра ведут в электролите (в г/л):

Хлорид натрия	20
HCl (1,19)	90

Режим снятия: температура электролита 50–55°C, $i_a = 0,4 \div 0,6$ А/дм², катод — из платинированного титана или угля, pH = 4 ÷ 5.

Основные дефекты покрытия: хрупкость, шелушение и отслаивание покрытия при наличии примесей меди и железа, органических примесей и ионов хлора или в результате плохой подготовки деталей перед палладированием; темное покрытие со светлыми пятнами и полосами получают при малом расстоянии между электродами и деталями; желтая соль диаминохлорида палладия осаждается на анодах из-за недостатка в электролите аммиака, больших значений i_a или малых pH; окрашивание электролита в синевато-зеленый цвет наступает при наличии в нем примесей меди; кристаллическая сетка на покрытии получается при большой плотности тока; трещины и шероховатость на толстослойных покрытиях возникают при низком содержании сульфаминовой кислоты и хлористого аммония в электролите.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Блестящее палладирование. Осаждение блестящих покрытий на меди, латуни и серебре ведут в стационарных или колокольных ваннах из фарфора и стекла (или в стальных, футерованных пластиком). В качестве анодов используют платину или палладий (иногда платинированный титан). Состав электролита (в г/л):

Хлористый палладий	20–40
Моноэтаноламин (97%-ный)	60–160
Сульфат аммония	25–50
Пиридин	0,1–0,6

Режим электролиза: температура электролита 18–20°C, pH = 8,2 ÷ 8,8, $i_k = 0,5 \div 1,6$ А/дм², $i_a = 0,1 \div 0,4$ А/дм², непрерывное перемешивание.

Для получения качественных покрытий электролит рекомендуется проработать при $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм² в течение 30 мин, восстанавливая палладий на случайные катоды из расчета 0,05 А/ч на 1 л раствора. Проработку электролита заканчивают в тот момент, когда осадки палладия приобретают характерный для палладия светло-серый цвет и блеск.

После проработки электролита катодное восстановление палладия на серийные детали ведут при $i_k = 1,5$ А/дм², по мере обеднения электролита ионами палладия i_k постепенно снижают. Состав электролита корректируют после уменьшения содержания палладия на 50 %. Добавки сахарина и пиридина не анализируют, а вводят по мере снижения блеска в количестве 0,1 г/л. Сахарин и пиридин также способствуют уменьшению пористости и внутренних напряжений, следовательно, улучшают коррозионную стойкость покрытия.

Палладирование коллекторов микродвигателей. Особенностью подготовки коллекторов из меди и ее сплавов является их обезжиривание в слабощелочных или нейтральных растворах (слабые растворы стиральных порош-

ков или тринатрийфосфата) в ультразвуковом поле, и активирование в 1–3%-ном растворе HCl. Палладируют коллекторы в полиэтиленполиаминном электролите, так как он не оказывает отрицательного влияния на пластмассы и эпоксидный компаунд, входящие в состав коллектора. Электролит содержит (в г/л):

Хлористый палладий	18–20
Хлористый аммоний	50–60
Сульфат аммония	20–30
Полиэтиленполиамин	60–70

Режим электролиза: температура электролита 18–20°C, $i_k = 1 \div 3$ А/дм², pH = 8,5 ÷ 10.

Электролит готовят следующим образом. В воде (0,4 объема) растворяют полиэтиленполиамин, хлористый аммоний и сернокислый аммоний. Затем при 50–60°C вводят хлористый палладий и доводят pH до требуемого значения, добавляя соляную кислоту или аммиак.

Палладирование печатных схем и обмоток. При изготовлении печатных схем к покрытию контактной части предъявляют следующие требования: высокая твердость, низкое переходное сопротивление, стойкость против коррозии и электрокоррозии, стабильная электропроводность. Для уменьшения расхода дорогостоящего палладия и снижения пористости покрытия осаждают в три слоя (медь — никель — палладий). Осаждение палладия ведут из электролита (в г/л):

Хлористый палладий	60–70
Хлористый аммоний	18–20
Аммиак (25%-ный), мл/л	55

Режим электролиза: $i_k = 0,8 \div 1$ А/дм², температура электролита 20 ± 5°C, pH = 9,0 ÷ 9,5. Печатные схемы и обмотки помещают в ванну под током при $i_k = 0,2 \div 0,3$ А/дм². В процессе электролиза детали встряхивают с помощью специальной катодной штанги (10–15 встряхиваний в 1 мин).

ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Сплав палладий — никель. При больших нагрузках на контакт износостойкость палладиевых покрытий недостаточна. Легирование палладия никелем позволяет повысить износостойкость в 10 раз (25–30% Ni в сплаве). Для получения таких покрытий используют электролит (в г/л):

Палладий хлористый	14–50
Никель хлористый	60–180
Аминоуксусная кислота	75–150
Аммиак (25%-ный)	До pH = 8 ÷ 9,5.

Режим электролиза: температура электролита 25–40°C, $i_k = 1,5 \div 3$ А/дм², аноды — из платины или палладия. Сплав содержит 20–35% Ni.

Поляризационные кривые при раздельном и совместном выделении Pd

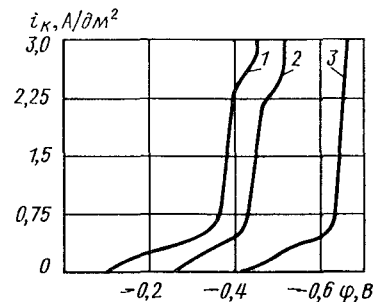


Рис. 73. Кривые катодной поляризации палладия (1), никеля (2) и сплава Pd — Ni (3)

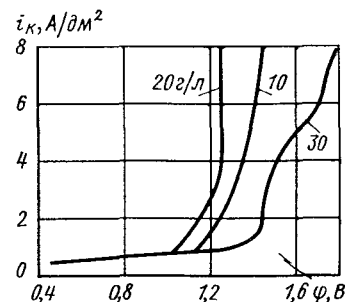


Рис. 74. Кривые катодной поляризации сплава Pd — Ni при различном содержании никеля

и Ni по отношению к чистому Ni указывают на эффект деполяризации, а по отношению к палладию — сверхполяризации. Следовательно, существуют благоприятные условия для соосаждения никеля и палладия (рис. 73—74).

Сплав палладий — кобальт нашел широкое применение для покрытия контактов и придания изделиям специальных магнитных свойств. Катодное восстановление покрытия ведут из электролита (в г/л):

Палладий хлористый 4—16
Кобальт хлористый 80—150

Аминоуксусная кислота 100—150
Аммиак (25%-ный) До pH = 8,5 ÷ 10

Режим электролиза: температура электролита 30—40°C, $i_k = 2 \div 5$ А/дм², аноды из платины. Сплав содержит 10—25% кобальта. С увеличением концентрации кобальта в электролите содержание Pd в сплаве уменьшается. С повышением pH электролита от 8,2 до 10,0 содержание кобальта в сплаве уменьшается. Перемешивание электролита и повышение его температуры до 45°C приводит к снижению содержания палладия в сплаве.

ПОКРЫТИЯ СЕРЕБРОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Серебряные покрытия обладают серебристо-белым цветом, твердостью 60—90 кгс/мм², высокой коррозионной стойкостью (на воздухе и в воде), отличной электропроводностью и наилучшей теплопроводностью, а также отличной отражательной способностью (90—95%). Последнее свойство

с течением времени и в атмосфере сернистых загрязнений значительно ухудшается.

Серебряные покрытия нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: в радиотехнической, электронной, ювелирной, часовой и др. В табл. 31 указана коррозионная стойкость серебра и других благородных металлов в наиболее агрессивных средах.

31. Коррозионная стойкость благородных металлов

Агрессивная среда	Ru	Rh	Pd	Ag	Au	Os	Ir	Pt
HCl холодная	С	С	Н	Н	С	С	С	С
горячая	С	С	Н	Н	С	С	С	С
H ₂ SO ₄ холодная	С	С	С	Н	С	С	С	С
горячая	С	Н	Н	Н	С	С	С	С
при 250°C	С	Н	Н	Н	Н	С	Н	С
HNO ₃ холодная	С	С	Н	Н	Н	С	С	С
кипящая	С	С	Н	Н	Н	С	С	С
Кислота плавиковая	С	С	С	Н	С	С	С	С
Царская водка холодная	С	С	Н	Н	С	С	Н	Н
То же, кипящая	Н	Н	Н	Н	Н	С	Н	Н
Органические кислоты	С	С	С	С	С	С	С	С
NaOH *1	С	С	С	С	С	С	С	С
Аммиак *1	С	С	Н	Н	С	С	Н	Н
Цианиды *1	С	С	Н	Н	С	С	Н	Н
NaOH *2	Н	Н	Н	С	Н	Н	Н	С
Перекись натрия *2	Н	Н	Н	С	Н	Н	Н	Н
Азотнокислый натрий *2	С	С	Н	Н	Н	С	С	С
Углекислый натрий *2	Н	Н	Н	С	Н	Н	Н	С
Сернистый натрий *2	Н	Н	Н	Н	Н	С	Н	С

*1 В растворе.

*2 В расплаве.

Обозначения: С — стоек; Н — нестойк.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА

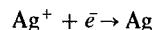
В большинстве электролитов серебро находится в виде комплексов, например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$, $[\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{SO}_3)]^{2-}$ и др. Мерой стойкости комплексных соединений серебра, как и других металлов, служит константа ионизации, или константа нестойкости K_n . Для перечисленных комплексов константа нестойкости равна соответственно $6,3 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-22}$, $0,9 \cdot 10^{-10}$, $8,3 \cdot 10^{-11}$, $5 \cdot 10^{-6}$. Наиболее стойким является цианистый комплекс серебра. Это объясняется тем, что в образовании связей принимают участие все валентные d -орбитали за счет донорно-акцепторного и дативного механизма.

Электролиты, содержащие комплексные соединения серебра, позволяют получать более компактные и мелкозернистые покрытия. Это связано с тем, что потенциалы восстановления серебра из растворов комплексных соединений имеют большие отрицательные значения, чем из растворов простых солей (табл. 32).

32. Нормальные потенциалы восстановления серебра (по отношению к нормальному водородному электроду) при 25°C

Реакция	φ_n , В
$\text{Ag} + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,653
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0,460
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 + e \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{OH}^-$	0,344
$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,224
$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4e \rightarrow 4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,194
$\text{Ag}(\text{CNS}) + e \rightarrow \text{Ag} + \text{CNS}^-$	0,09
$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,07
$\text{AgCN} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,04
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + e \rightarrow \text{Ag} + 3\text{CN}^-$	-0,51
$\text{Ag}_2\text{S} + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,71

Теоретический расчет потенциалов восстановления для системы серебро — вода, содержащей простые соли, ведут исходя из рН электролитов и концентрации ионов серебра в электролите. Так, для системы



имеем $\log [\text{Ag}^+] = 6,33 - \text{pH}$,

$$\varphi = 0,799 + 0,0591 \log [\text{Ag}^+].$$

Потенциалы восстановления серебра или другого металла из комплексных растворов находят иначе. Так, например, для определения комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ сначала подсчитывают концентрацию иона Ag^+ по формуле

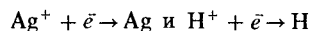
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_n [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2}.$$

При этом учитываются не только комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, но и свободные ионы CN^- . Затем найденное значение активности ионов $[\text{Ag}^+]$ подставляется в формулу

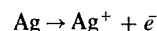
$$\varphi = \varphi_0 + 0,0591 \log [\text{Ag}^+],$$

где $\varphi_0 = 0,779$ В.

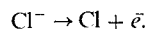
В электролитах, содержащих простые соли серебра, катодный процесс в основном сводится к уравнению



анодный на растворимых анодах



и на нерастворимых анодах (например, в хлоридном электролите)



Кинетика осаждения серебра в цианистых электролитах. Механизм восстановления цианистых комплексов серебра на катоде изучен не до конца. На основании исследований поляризационной кривой (рис. 75) и качества получаемых покрытий серебра при различных плотностях тока получено, что на I участке при $\varphi = -(0,4 \div 0,45)$ В ($i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм²) в основном на ка-

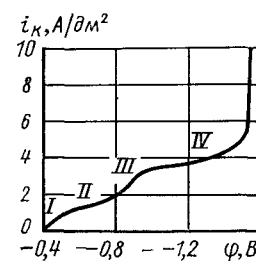
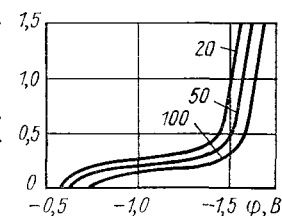
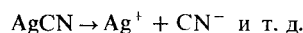
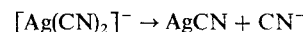


Рис. 75. Кривая катодной поляризации серебра

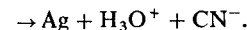
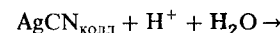
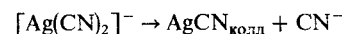
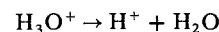
Рис. 76. Кривые катодной поляризации в растворах KCN при различной концентрации цианида



тоде происходит разряд комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ по схеме



При больших концентрациях свободного цианида происходит восстановление серебра из аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$. На II участке ($\varphi = -(0,5 \div 0,65)$ В и $i_k = 0,6 \div 1$ А/дм²) вместе с серебром на катоде восстанавливается и водород:



На III и IV участках вместе с серебром в большей степени выделяется водород по схеме



На IV участке ($\varphi = -(1,4 \div 1,6)$ В и $i_k \geq 4$ А/дм²) на катоде выделяется только водород.

Наиболее качественные покрытия серебра, пригодные для практических целей, даже при высокой концентрации серебра в цианистых электролитах получаются только при потенциалах, соответствующих первым двум участкам поляризации ($\varphi \geq -0,65$ В). При $\varphi \leq -0,75$ В покрытия становятся темными и шероховатыми.

Определяющим фактором при катодном восстановлении серебра является концентрация комплексобразова-

теля. В электролите, не содержащем ионы серебра, изменение концентрации цианида от 20 до 100 г/л (рис. 76) практически не влияет на ход катодных поляризационных кривых и лишь постепенно сдвигает равновесный потенциал в сторону отрицательных значений (от $-0,6$ до $-0,7$ В).

Не менее важным фактором, влияющим на кинетику катодного восстановления серебра, является природа вводимой в электролит серебряной соли. Так, при введении AgCN и Ag_2O (рис. 77) кривая поляризации не имеет перегибов (кривые 4 и 10), свойственных кривым катодной поляризации из электролитов, содержащих цианистый комплекс серебра и свободный цианид (кривая 2). Она также не имеет площадок I и II предельного тока. От-

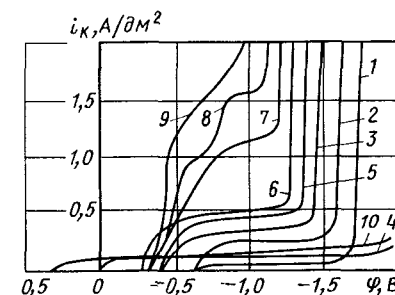


Рис. 77. Кривые катодной поляризации серебра в цианистых электролитах:

1 — 10 г/л KCN; 2 — 10 г/л $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и 10 г/л KCN; 3 — 10 г/л $\text{KAg}(\text{CN})_2$; 4 — 40 г/л Ag_2O ; 5 — 40 г/л Ag_2O и 10 г/л KCN; 6 — 40 г/л Ag_2O и 20 г/л KCN; 7 — 40 г/л Ag_2O ; 8 — 65 г/л $\text{KAg}(\text{CN})_2$; 9 — 40 г/л Ag_2O и 60 г/л KCN; 10 — 40 г/л AgCN

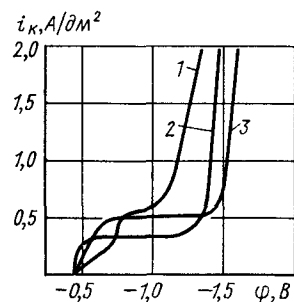


Рис. 78. Зависимость катодной поляризации серебра от металла катода:
1 — сталь 20; 2 — медь анодная; 3 — серебро анодное

сутствие первого объясняется тем, что происходит постоянное и равномерное снабжение серебром прикатодного слоя за счет растворения Ag_2O или AgCN . Отсутствие второго предельного тока связано с тем, что при непосредственном восстановлении серебра из нейтральных молекул Ag_2O или AgCN , гидратированных молекулами воды, на катоде не происходит перестройка двойного слоя.

Перемешивание и повышенная температура электролита также способствуют сдвигу равновесных потенциалов и изменению катодной поляризации. Но с цианистыми электролитами практически работают без применения перемешивания и повышенных температур, что связано с их токсичностью, а также ухудшением качества получаемых покрытий.

Помимо перечисленных факторов необходимо отметить влияние природы покрываемого металла (рис. 78). На медном катоде восстановление серебра начинается сразу после включения тока и постепенно распределяется по всей поверхности катода. На стали в момент включения внешней цепи катодное восстановление серебра не наблюдается. Начиная с $\phi = -0,6$ В на катоде появляются первые пузырьки водорода и происходит скачок потенциала и види-

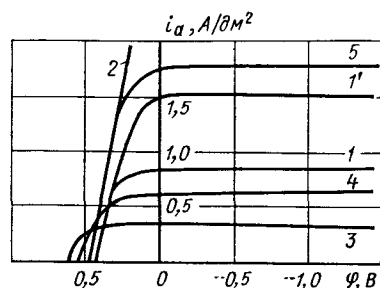


Рис. 79. Кривые анодной поляризации серебра в цианистых электролитах (обозначения см. таблицу)

№ электролита	Содержание, г/л	
	$\text{KAg}(\text{CN})_2$	KCN
1	10	50
2	65	
3	10	10
4	—	50
5	65	

мое восстановление серебра при $\phi = -0,75$ В.

На механизм восстановления серебра из цианистых электролитов оказывает влияние и анодный процесс (рис. 79). Пассивация поверхности анода наступает при $\phi > +0,2$ В и тем интенсивнее, чем выше анодная плотность тока. В начале появляется коричневая пленка, в основном состоящая из Ag_2O , затем на аноде образуется более плотная пленка из AgO ($\phi = +0,6$ В). При потенциалах выше $+0,8$ В на аноде образуется Ag_2O_3 и он практически становится нерастворимым. Таким образом, начиная с $\phi \geq +0,3$ В, анодный процесс может являться сдерживающим фактором в восстановлении серебра на катоде.

При применении нерастворимых анодов (платина, платинированный титан, сталь 12Х18Н9Т) пассивное поведение серебра в первую очередь связано с термодинамической неустойчивостью электролита, при определенных значениях рН и потенциалов (рис. 80).

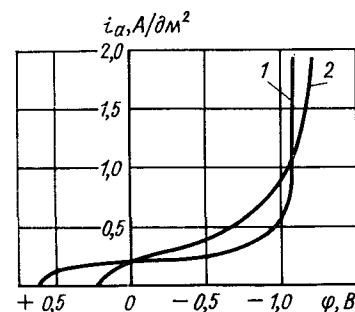


Рис. 80. Кривые анодной поляризации на платине (1) и стали 12Х18Н9Т (2) (состав электролита № 3 см. рис. 79)

Сравнение кривых катодной и анодной поляризации серебра (рис. 81) показывает, что соответствие η_k и η_a наблюдается только при повышенной концентрации ионов серебра и свободного цианида в электролите при $i_k = 0,5 \div 0,7$ А/дм². Наиболее приемлемым составом цианистого электролита серебрения является следующий (в г/л): $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 60–65 KCN (свободный) 50–60

Практика работы с цианистыми электролитами серебрения указывает на то, что соотношение свободного цианида к комплексу серебра в электролите должно составлять от 1,0:1,0 до 0,8:1,0, а соотношение $S_a:S_k$ от 0,75:1

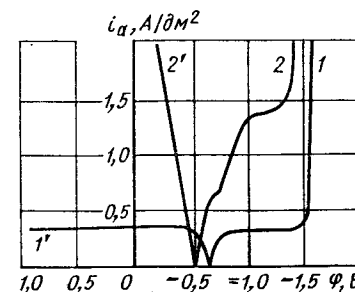


Рис. 81. Кривые катодной (1 и 2) и анодной (1' и 2') поляризации серебра (составы электролитов см. рис. 79)

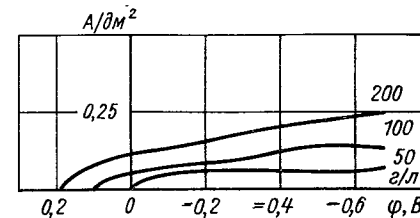
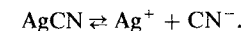
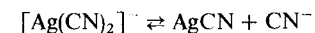


Рис. 82. Кривые анодной поляризации серебра при различной концентрации цианидферрата

до 1:1 при плотности загрузки 0,5–0,75 дм²/л.

Помимо цианистых электролитов применяют такие электролиты серебрения, как цианидферратный, цианидаргентатнороданидный, дицианоаргентатнороданидный, а также указанные электролиты с добавками этилендиамина, полиэтиленполиамин и других веществ, облегчающих анодный процесс и способствующих получению более качественных покрытий.

Цианидферратные электролиты. Механизм восстановления и ионизации серебра в таких электролитах происходит по схеме



При этом анодный процесс идет в обратном направлении.

Кривая анодной поляризации (рис. 82) подтверждает, что при малой концентрации цианидферрата в электролите серебряный анод подвержен значительной пассивации. Даже при малых значениях i_a поверхность анода покрывается сначала рыхлой, а затем (при $\phi = 0,6 \div 0,7$ В) плотной коричневой пленкой Ag_2O . Увеличение $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и добавка трилона Б улучшают растворение анода и сдвигают его потенциал в область отрицательных значений.

При применении перемешивания и повышении температуры электролитов до 60°C анодный процесс облегчается. Но и при 60°C ($i > 0,2$ А/дм²) наблю-

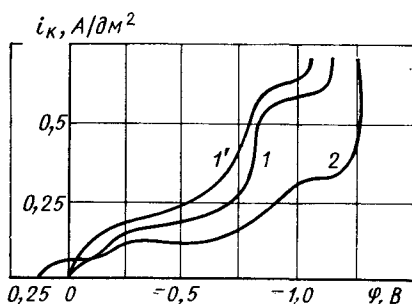


Рис. 83. Кривые катодной поляризации серебра в цианаргентатнороданидном электролите:

1 — 38 г/л Ag и 40 г/л $K_4Fe(CN)_6$; 100 г/л KCN; 26 г/л K_2CO_3 ; 2 — 38 г/л Ag, 60 г/л KCN, 85 г/л $K_4Fe(CN)_6$; 1' — соответственно без K_2CO_3

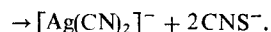
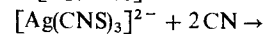
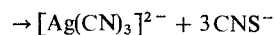
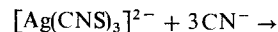
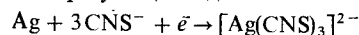
дается пассивация анода независимо от концентрации серебра и цианидферрата, что приводит к резкому обеднению раствора ионами металла, поэтому в промышленности цианидферратные электролиты не применяют.

Цианаргентатнороданидные электролиты. С увеличением концентрации роданида (рис. 83) равновесный потенциал серебра приобретает большее отрицательное значение и несколько повышает I и II предельные токи. Добавка K_2CO_3 (при прочих равных условиях) на катодную поляризацию оказывает в некоторой степени такое же влияние, как и увеличение концентрации роданида.

В цианаргентатнороданидном электролите имеются более благоприятные условия для восстановления серебра (возможно применение повышенных значений i_k и больших концентраций серебра) благодаря наличию в нем роданида, играющего примерно такую же роль, как и свободный KCN в цианистых электролитах.

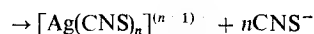
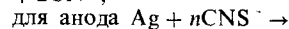
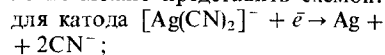
Анодный процесс в таком электролите протекает при больших отрицательных потенциалах, чем в цианидферратном. По всей вероятности восстановление серебра в нем происходит с

образованием роданидного комплекса, который взаимодействуя с анионами CN^- образует цианидный по схеме:



Пассивация серебряных анодов в таком электролите наступает при $\phi > 0,2$ В. Сдерживающим фактором при осаждении серебра из этого электролита является также анодный процесс. При нормальной работе $S_a:S_k = 2:1$, $i_k = 0,3 \div 0,4$ А/дм². При этом серебра в электролите должно быть не менее 50 г/л, а его температура $t = 50 \div 60^\circ C$.

Дицианаргентатнороданидный электролит. Электрохимическое восстановление можно представить схемой:



Катодное восстановление серебра может быть сдвинуто вправо, так как константа диссоциации у цианидного комплекса серебра примерно в 10^{13} раз меньше, чем у роданидного.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Цианистые электролиты обладают значительной катодной поляризацией и обеспечивают получение высококачественных покрытий на любой поверхности деталей. Для обеспечения надежного сцепления серебра с медью, никелем и другими металлами (даже в таких электролитах) необходимо применять так называемое предварительное серебрение. Электролит содержит Ag (в виде металла) 2–5 г/л и KCN (свободный) 70–90 г/л.

Режим предварительного серебрения: $i_k = 0,3$ А/дм², температура элек-

тролита $20 \pm 5^\circ C$, время серебрения 1–3 мин, $S_a:S_k = 1:10$ и $S_k = 0,5$ дм²/л. Загрузка деталей производится под током; анод — из серебра.

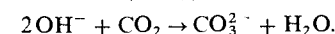
В качестве основного состава серебрения применяют электролит, содержащий (в г/л):

Ag (в виде металла)	40–50
KCN (свободный)	40–50
K_2CO_3	До 60

Режим серебрения: $i_k = 0,3$ А/дм² (для колоколов и барабанов 0,5 А/дм²), температура электролита $20 \pm 5^\circ C$, $\eta_k = 90\%$, $S_a:S_k = 1:1$, $S_k = 0,5 \div 0,75$ дм²/л, скорость осаждения $\sim 10–12$ мкм/ч. Из такого электролита получают полублестящие, светлые покрытия надежно сцепленные с основным металлом. Микротвердость таких покрытий 70–80 кгс/мм².

Основными компонентами цианистых электролитов являются $KAg(CN)_2$ и KCN свободный. Свободный цианид необходим для уменьшения степени диссоциации цианидного комплекса серебра, увеличения катодной поляризации, для равномерного растворения серебряных анодов. Цианистый комплекс серебра в электролите является в первую очередь поставщиком ионов серебра, он также увеличивает его электропроводность.

Помимо основных компонентов, в цианистых электролитах серебрения присутствуют карбонаты, образующиеся с течением времени вследствие разложения цианидов:



Карбонаты увеличивают электропроводность и улучшают рассеивающую способность электролита. Однако при концентрации > 60 г/л они становятся вредной примесью, ухудшающей внешний вид и структуру серебряных покрытий.

При составлении электролитов серебрения рекомендуется применять дионизированную или дистиллированную воду, свободную от ионов каль-

ция и железа. Вредными примесями в цианидных электролитах серебрения являются медь (> 10 г/л), железо (> 3 г/л), ртуть ($> 0,5$ г/л) и карбонаты (> 60 г/л). Перед загрузкой в рабочие ванны аноды необходимо отжигать при $400–500^\circ C$. Отожженные аноды растворяются более равномерно.

Цианистый саморегулирующийся электролит не содержит свободного цианида, его состав (в г/л):

Ag_2O (порошок)	≥ 100
KCN (общий)	60–70
K_2CO_3	≥ 20

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ C$, $i_k = 0,3$ и $0,4–0,5$ А/дм² для стационарной и колокольной установок, $S_a:S_k = 2:1$, $S_k = 1$ дм²/л, аноды — из стали 12Х18Н9Т или платинированного титана. Катодный выход по току равен 85–90%. Покрытия полублестящие твердостью 90–100 кгс/мм² имеют надежное сцепление с основой.

Порошок оксида серебра, введенный в раствор в избытке, служит единственным поставщиком ионов серебра. При общей концентрации цианида калия 60 г/л в растворе находится 22–23 г/л серебра в виде $[Ag(CN)_2]^-$.

Указанный электролит прост в приготовлении: в дистиллированную воду загружают KCN, затем порошок Ag_2O непосредственно в рабочую ванну, он менее токсичен, позволяет работать с нерастворимыми анодами и длительное время не требует корректировок. Рассеивающая способность и η_k в таком электролите приблизительно на 5–10% ниже, чем в классических цианистых электролитах.

Цианидферратные электролиты. Применяют для серебрения деталей несложной конфигурации или печатных схем на основе диэлектриков. Состав электролита (в г/л):

AgCl	25–30
$K_4Fe(CN)_6$	200–250
K_2CO_3	15–20
Трилон Б	2–3

Режим электролиза: температура электролита 60–80°C, $i_k = 0,7 \div 1,0$ А/дм², аноды — из серебра. Покрyтия имеют крупнокристаллическую структуру, микротвердость 60–70 кгс/мм². Электролит требует частой корректировки по серебру, так как серебряные аноды значительно пассивируются.

Для улучшения растворения анодов в цианидферратные электролиты вводят моноэтаноламин, который является сильным основанием (содержит в своем составе группы OH⁻ и NH₂). Улучшение растворения анодного серебра объясняется способностью H₂NCH₂CH₂OH связывать в электролите ионы хлора и переводить ионы Fe²⁺ в Fe³⁺, образуя прочный комплекс серебра. Состав цианидферратного электролита (в г/л):

Ag (в виде металла)	20–25
K ₄ Fe(CN) ₆	40–50
Моноэтаноламин	75–80

Режим электролиза: температура электролита 18–20°C, $i_k = 0,15 \div 0,25$ А/дм², аноды — из серебра. Покрyтия серебра из такого электролита имеют

более блестящий вид, чем из цианидферратного, и лучшее сцепление с основой.

Цианаргентатнороданидный электролит. Наибольшее применение нашел электролит (в г/л):

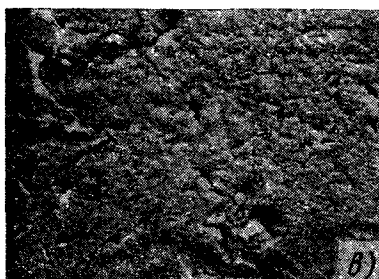
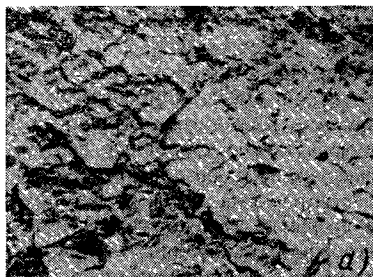
Ag (в виде металла)	15–25
K ₄ Fe(CN) ₆	200–250
K ₂ CO ₃	20–30
KSCN	150–200

Режим электролиза: температура электролита 18–20°C, $i_k = 0,2 \div 0,3$ А/дм², $S_a : S_k = 2 : 1$, $S_k = 0,5$ дм²/л, аноды — из серебра. Такой электролит позволяет применять большие катоды, плотность тока, чем цианидферратные с моноэтаноламином, и обеспечивает получение более мелкозернистых покрyтий.

Дицианаргентатиороданидный электролит в большей степени нашел применение для получения блестящих серебряных покрyтий. Его состав (в г/л):

KAg(CN) ₂	90–95
KSCN	200–250
KNO ₃	25–30

Рис. 84. Микроструктура серебра: а — из саморегулирующегося электролита; б — из цианидферратного; в — из дицианаргентатнороданидного ($\times 10\,000$)



K ₂ CO ₃	30–40
Na ₂ S ₂ O ₃	0,2–1,0

Режим электролиза: температура электролита 18–25°C, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², аноды — из серебра.

Нитрат калия повышает электропроводность электролита и обеспечивает получение серебра более светлых оттенков. Микроструктура серебряных покрyтий представлена на рис. 84.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Серебряные покрyтия имеют низкие механические свойства, а также склонность к потемнению и ухудшению паяемости. Поэтому на смену серебряным покрyтиям в последнее время приходят сплавы: серебро — сурьма, серебро — никель, серебро — палладий, серебро — висмут, серебро — свинец и др.

Сплав серебро — сурьма. Катодное восстановление сплава ведут из тартратно-цианистого или саморегулирующегося цианистого электролита (в г/л):

Ag (в виде металла)	35–45
KCN свободный	70–80
KOH	8–10
Сегнетова соль	40–60
K(SbO) ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · 0,5H ₂ O	2

Режим электролиза: температура электролита 20–25°C, $i_k = 0,4 \div 0,8$ А/дм², аноды — из серебра. Покрyтия содержат 1–2% сурьмы, обладают микротвердостью 110–130 кгс/мм² и износостойкостью в 2–3 раза большей, чем серебро. Однако переходное сопротивление таких покрyтий в 4–5 раз выше, чем серебряных. По внешнему виду покрyтия Ag — Sb с металлическим отливом похожи на полированный палладий. Состав электролита (в г/л):

Ag (в виде металла)	35–40
KCN	50–60
K ₂ CO ₃	До 60
Сегнетова соль	30–40
Sb ₂ O ₃ (порошок)	20

Режим электролиза: температура электролита 20 ± 5°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$

А/дм² (0,5 А/дм² для колокольных и барабанных установок), аноды — из серебра, $S_a : S_k = 0,75 : 1,0$, $S_k = 1$ дм²/л. Такие условия электролиза позволяют получать блестящие покрyтия, содержащие до 0,7% Sb, обладающие микротвердостью ~ 100–125 кгс/мм² и в 2 раза большей износостойкостью; переходное сопротивление в 1,2 раза выше, чем серебряных покрyтий.

Несмотря на то, что оба электролита позволяют получать покрyтия с малым количеством сурьмы, механизм их восстановления на катоде и их структурные составляющие значительно отличаются. Введение антимонитартрата в тартратноцианидный электролит резко снижает I предельный ток и повышает II, смещая при этом потенциал восстановления серебра от –0,45 до –0,62 В. Добавка КОН сдвигает кривую катодной поляризации в область больших отрицательных потенциалов.

В саморегулирующемся цианистом электролите подпитка раствора сурьмой осуществляется за счет равномерного растворения Sb₂O₃, обладающего определенным пределом растворимости, зависящих от pH электролита. В приведенном электролите независимо от количества введенного порошка Sb₂O₃ содержится не более 0,1 г/л сурьмы в виде SbO₂. Сегнетова соль является буферной добавкой, поддерживающей постоянное значение SbO₂ и повышающей растворимость оксида сурьмы (без сегнетовой соли имеем 0,01 г/л).

Кривые катодной и анодной поляризации в саморегулирующемся электролите представлены на рис. 85. Добавка Sb₂O₃ практически не влияет на равновесный потенциал восстановления серебра и незначительно повышает первый предельный ток. При совместном введении в электролит Sb₂O₃ и сегнетовой соли значительно изменяется катодная поляризация серебра и повышаются оба предельных тока.

Сурьма из тартратно-цианистого

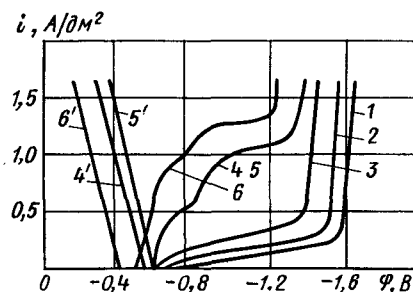


Рис. 85. Кривые катодной (1-6) и анодной (4' и 6') поляризации Ag и Ag-Sb: 1 — без серебра и Sb_2O_3 ; 2 — без серебра; 3 — без серебра и сегнетовой соли; 4 — без Sb_2O_3 ; 5 — основной состав электролита; 6 — то же, с добавкой 40 г/л сегнетовой соли

электролита восстанавливается в сплав беспрепятственно, так как ее в электролите находится 2 г/л и, кроме того, повышенное содержание в электролите свободного цианида и наличие КОН способствуют сдвигу кривой поляризации серебра в сторону отрицательных значений. Поэтому сурьма в таких покрытиях содержится в неупорядоченном состоянии.

При восстановлении сплава серебро — сурьма из саморегулирующегося электролита концентрация сурьмы незначительна; КОН отсутствует и концентрации KCN (свободный) в 1,5 раза меньше, чем в тартратно-цианистом электролите. Сурьма в покрытии находится в строго упорядоченном состоянии, чем и объясняется значительное улучшение механических свойств покрытий при незначительном содержании в них сурьмы ($< 0,7\%$). Наиболее качественными покрытия серебро — сурьма получают из тартратно-цианистого электролита при $i_k \leq 0,25$ А/дм² и саморегулирующегося при $i_k = 0,7$ А/дм².

Сплав серебро — никель. Осаждение покрытий Ag — Ni ведут из электролита (в г/л):

$\text{KAg}(\text{CN})_2$	5-6
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_4)$	15-18
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (свободный)	80-100

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, $i_k = 0,3$ А/дм², pH = 9,95 ÷ 10,0, аноды — из серебра. При этом покрытия Ag — Ni содержат до 5% никеля, имеют твердость 120–135 кгс/мм², их износостойкость и переходное сопротивление в 3 раза больше, чем серебряных.

Механизм катодного восстановления сплава Ag — Ni основан на том, что в электролите устанавливается равновесие: $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_4)_2]^{4-} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + [\text{Ag}(\text{P}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$. С увеличением соотношения ионов Ag^+ и Ni^{2+} в электролите возрастает содержание серебра в сплаве, а увеличение свободного пирофосфата способствует повышению содержания никеля в сплаве.

Повышение концентрации серебра в электролите приводит к сдвигу равновесного потенциала ионов Ni^{2+} в сторону положительных значений. Следует отметить, что никель в сплав осаждается со сверхполяризацией, а серебро — на предельном токе. При осаждении сплава лимитирующим является анодный процесс.

Сплав серебро — палладий. Наиболее известным электролитом является следующий (в г/л):

$\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_2$	10-15
K_2CO_3	30-40
$\text{KAg}(\text{CN})_2$	25-30
KCN (свободный)	50-70

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, $i_k = 0,4 \div 0,5$ А/дм², pH = 12, аноды — из серебра. При таких условиях электролиза на катоде получают покрытия Ag — Pd, содержащие 10–15% палладия, имеющие твердость 120–150 кгс/мм². Износостойкость и переходное сопротивление покрытия в 2–3 раза выше, чем серебряного.

На рис. 86 представлена зависимость катодной поляризации серебра, палладия и сплава Ag — Pd от состава электролита и режима электролиза. С увеличением концентрации свободного

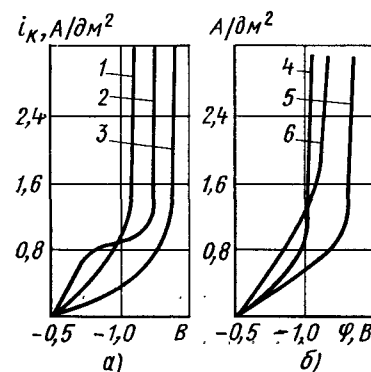


Рис. 86. Кривые катодной поляризации Pd и Ag — Pd в электролитах (г/л): а — 48 г/л KCN и 30 г/л K_2CO_3 ; б — 70 г/л KCN и 30 г/л K_2CO_3 . Обозначения кривых см. таблицу:

№ кривой	Содержание, г/л	
	Ag	Pd
1	22,6	15
2		—
3	—	15
4	6,6	14,2
5		—
6	—	14,2

цианида до 70 г/л несколько снижается значение I предельного тока, а с увеличением концентрации серебра оно повышается, при этом кривая поляризации не изменяется.

Пассивация анодов в цианистом электролите имеет место при $i_k \geq 0,5$ А/дм². Повышение температуры электролита до 40°C способствует лучшему растворению анодов, но получаемые на катоде покрытия по твердости и износостойкости практически не отличаются от серебряных.

Для получения покрытий более богатых палладием вместо палладиевых применяют электролит (в г/л):

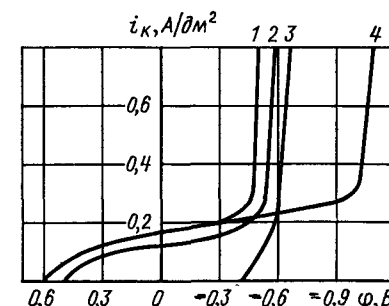


Рис. 87. Кривые катодной поляризации серебра, палладия и сплава Ag — Pd: 1 — 3 г/л Ag и 20 г/л Pd; 2 — то же, с добавкой 15 г/л трилона Б; 3 — 20 г/л Pd, 4 — 3 г/л Ag

Ag (в виде металла)	3-4
Pd (в виде металла)	20-25
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	15-20
NH_4OH (свободный)	12-15
Трилон Б	15-20

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, $i_k = 0,2 \div 0,3$ А/дм², pH = 9,0 ÷ 9,5, аноды — из серебра.

Как видно на рис. 87, потенциал в значительной степени зависит от концентрации ионов серебра. Введение в электролит 20–25 г/л палладия не влияет на равновесный потенциал восстановления серебра, но способствует сдвигу катодной поляризации в сторону положительных значений (от –1,0 до –0,5 В). Добавка трилона Б несколько тормозит катодный процесс сплавообразования, снижая значение предельного тока и увеличивая содержание палладия в сплаве. Это объясняется образованием более прочного аммиачно-трилонового комплекса серебра.

Перемешивание и повышение температур (до 50°C) способствует интенсификации катодного восстановления Ag — Pd (можно работать при $i_k = 0,4$ А/дм²), но значительно снижает содержание палладия в сплаве. Наиболее качественными по внешнему виду и механическим свойствам покрытия Ag — Pd получают при $i_k = 0,25$ А/дм²,

$S_a:S_k = 1:1$, $S_k = 0,5$ дм²/л, и pH = 9,0. Они содержат 15–25% палладия, имеют твердость 200–250 кгс/мм²; износостойкость и переходное сопротивление покрытия в 3–4 раза больше, чем серебряного.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА И ЕГО СПЛАВОВ

Покрyтие контактных пар электрических разъемов. Малогабаритные контактные пары (диаметр 1–3 мм и длина 10–25 мм) из латуней и бронз покрывают на автоматах типа АГ-32, АГ-2М или автоматических поточных линиях барабанного типа.

Автомат АГ-2М относится к автоматам колокольного типа с жестким циклом работы. Он связывает в единое целое следующие операции: активирование, промывку в холодной воде, меднение, промывку в холодной воде, предварительное серебрение, основное покрытие сплавом серебро – сурьма, последовательную промывку в двух уловителях (сборники электролита, уносимого поверхностью деталей и колоколов), промывку в холодной и горячей воде, промывку в горячей дистиллированной непроточной воде, сушку горячим сжатым (очищенным) воздухом. Загрузку и выгрузку контактных пар производят вручную.

Такой автомат отличается большей производительностью при меньших производственных площадях, простой изготовления и ремонта колоколов, возможностью наблюдения за качеством деталей в процессе их покрытия, возможностью предварительного отбора проб для контроля толщин и микротвердости покрытий и т. д.

Автоматы и поточные автоматические линии барабанного типа имеют свободный цикл работы. Барабан и ванна являются самостоятельными по токовой нагрузке. Такие автоматы (АГ-32 и др.) занимают большую площадь, чем АГ-2М, более сложны в управлении; загрузку и выгрузку ба-

рабанов невозможно автоматизировать или механизировать. Изготовление и ремонт барабанов сложнее, чем колоколов.

Контактные пары из латуней и бронз перед нанесением подслоя меди активируют в растворе HNO₃ (100–170 г/л) и промывают в проточной холодной воде. Меднение ведут в электролите следующего состава (в г/л):

CuCN	20–30
NaCN (свободный)	5–15
Na ₂ CO ₃	20–30

Режим электролиза: температура комнатная, $i_k = 0,15 \div 0,30$ А/дм², отношение $S_a:S_k$ изменяется в пределах от 1:1 до 1:3, $S_k = 0,5$ дм²/л, аноды – из меди. Затем их промывают в холодной проточной воде и предварительно серебруют в электролите, содержащем AgNO₃ (2–5 г/л) и KCN (70–90 г/л). Температура электролита $-20 \pm 5^\circ\text{C}$, $i_k = 0,4 \div 0,5$ А/дм², $S_a:S_k = 1:10$, аноды – из серебра.

Подслой меди необходим для обеспечения надежного сцепления серебра с основным металлом контактных пар при повышенных температурах. Для этой цели их предварительно серебруют. Толщина подслоя меди 1–3 мкм, а серебра – 0,3–0,5 мкм.

Детали покрывают сплавом серебро – сурьма в одном из следующих электролитов (в г/л):

Ag (в виде металла)	35–45
KCN (свободный)	45–55
K ₂ CO ₃	20–60
K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ · 0,5H ₂ O	0,5–0,7
KOH	3–5
Сегнетова соль	50–60

Режим электролиза: температура электролита комнатная, $i_k = 0,25 \div 0,3$ А/дм², аноды – из серебра. Скорость осаждения сплава $\sim 12–15$ мкм/ч. Покрытия содержат 1,5–2% сурьмы, микротвердость равна 110–130 кгс/мм², износостойкость и переходное сопротивление покрытия в 2–3 раза больше, чем серебряного.

Ag (в виде металла)	35–40
KCN (свободный)	60–70
K ₂ CO ₃	≤ 60
Sb ₂ O ₃ (порошок)	20–30
Сегнетова соль	30–40

Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 5^\circ\text{C}$, $i_k = 0,5 \div 0,7$ А/дм², аноды – из серебра, скорость осаждения ~ 20 мкм/ч. Микротвердость покрытий 100–120 кгс/мм², износостойкость в 2–3 раза, а переходное сопротивление в 1,2 раза выше, чем серебра.

Твердость покрытий Ag – Sb при термостатировании (при 250°C) падает от 120 до 80 кгс/мм², но остается на уровне нетермостатированных серебряных покрытий. После испытаний на холоде наблюдается повышение твердости покрытий Ag – Sb. Аналогично изменяется износостойкость покрытий. Значения износостойкости покрытий серебром, сплавами Ag – Sb, Ag – Pd и другими металлами приведены везде с учетом отжига покрытий при 250°C в течение 1 ч.

Наибольшей мелкозернистостью (рис. 88) обладают покрытия Ag – Sb, полученные при $i_k = 0,6 \div 0,7$ А/дм² из саморегулирующегося электролита, содержащего порошок оксида сурьмы. Такие осадки обладают текстурой с осями 100 и 311 (0,5–0,7% сурьмы в осадках).

Низкую твердость покрытий Ag – Sb получают из-за пониженной концентрации сурьмы, уменьшения концентрации сегнетовой соли в электролите или пониженных значений i_k . Недостаточный блеск покрытия объясняется несоответствием $S_a:S_k$, а также заниженной концентрацией свободного цианида или сегнетовой соли.

Основными узлами автоматов типа АГ-2М или АГ-32 являются колокол или барабан. Колокол изготовлен из перфорированного винилпласта или пластика. На текстолитовую ось колокола насажена латунная втулка, обеспечивающая передачу катодного тока

в колоколах (ток на втулку поступает через скользящий контакт, соединенный электрическим проводом с общей шиной автомата). На днище колокола под текстолитовые болты установлены три латунные шайбы с припаянными к ним изолированными проводами, соединенными со втулкой, насаженной на ось колокола.

Объем колокола для загрузки деталей (25–30 дм²) составляет 7–8 л, площадь днища колокола $\sim 700–800$ мм². Перфорация зависит от диаметра деталей.

Соотношение длины к диаметру барабанов для автоматов типа АГ-32 и автоматизированных поточных линий изменяется в пределах от 1:2 до 1,5:2. Торцовое сечение барабанов шестиугольное или круглое. Скорость осаждения покрытия в барабанах зависит от перфорации и перемешивания деталей в них.

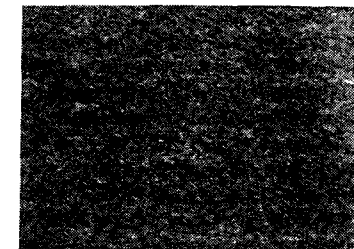
При серебрении деталей в барабанах перфорация вызывает падение напряжения

$$U_p = \frac{I}{\kappa P_{\text{эф}}}, \quad \text{причем} \quad P_{\text{эф}} = Pe, \quad a$$

$$e = \frac{F_n}{F},$$

где l – толщина стенки барабана, мм; I – сила тока, проходящего через перфорацию, А; κ – удельная электропроводность электролита; $P_{\text{эф}}$ – абсолютная величина погруженной в электро-

Рис. 88. Микроструктура покрытия сплавом Ag – Sb при $i_k = 0,7$ А/дм² из саморегулирующегося электролита ($\times 10\,000$)



33. Зависимость U_p от некоторых факторов

U_p , л	F , дм ²	$F_{пз}$, дм ²	P_v , дм ² /л	P , дм ²	$P_{эф}$, дм ²	I , А
5 15	15 40	7,5 20	0,6 0,6	3,0 9,0	1,5 4,0	45 110

Примечание. Толщина стенки барабана $l = 3$ мм; коэффициент погружения $e = 0,5$; частота вращения барабана $n = 20 \div 30$ об/мин.

лит площади перфорации, дм²; P — общая площадь перфорации, дм²; e — коэффициент погружения барабана; F — общая поверхность барабана, дм²; $F_{п}$ — поверхность барабана, погруженная в электролит, дм²;

Для определения влияния перфорации на U_p важно знать удельную перфорацию $P_v = \frac{P}{V}$ (V — общий объем барабана).

Зависимость U_p от некоторых факторов показана в табл. 33.

Осаждение серебра на анодированный алюминий. Серебро (драгоценные металлы) по отношению к алюминию является типичным катодным покрытием.

Применяемые двукратная цинкатная подготовка, химическое никелирование или электролитическое осаждение цинка обеспечивают качественное сцепление серебра с алюминием, но наиболее надежным способом подготовки деталей из некоторых деформируемых алюминиевых сплавов является анодирование их в растворе ортофосфорной кислоты при $i_k = 2 \div 3$ А/дм² и напряжении 10–30 В в течение 5–10 мин. Концентрацию ортофосфорной кислоты подбирают в зависимости от состава сплава (от 100 до 300 г/л). После анодирования детали меднят в пирофосфатном электролите на толщину 2–3 мкм и серебруют в обычном железистосинеродистом электролите.

СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ПОТЕМНЕНИЯ

Для защиты серебряных деталей от потемнения в процессе складского хранения их предварительно обрабатывают в растворе, содержащем 8–12 г/л каптакса и 80–90 г/л цианида калия, при 20–30°C (время выдержки 3–5 мин). Перед погружением в такой раствор детали (непосредственно после серебрения) кипятят в дистиллированной воде (5–10 мин) и сушат в термостате при 70–80°C в течение 15–20 мин. Степень потемнения покрытия серебра оценивается степенью их потемнения после нахождения деталей над раствором, содержащим 250 г/л Na₂S и 10 г/л HCl (в эксикаторе). Наряду с обработкой в цианистом растворе применяют хроматную пассивацию серебряного покрытия (100 г/л Na₂Cr₂O₇) при 70–80°C в течение 15–20 мин. Обработанные этими способами покрытия темнеют в 3–4 раза меньше, чем не-

34. Зависимость переходного сопротивления серебряных покрытий от способа их обработки

Способ обработки	$R \cdot 10^5$ (в Ом) при нагрузке, гс		
	5	10	200
Без обработки	148	52	30
Дополнительная крацевка	122	46	30
Крацевка и обработка в цианидном растворе каптакса (C ₆ H ₄ NCSH)	136	44	29
Крацевка и обработка в растворе Na ₂ Cr ₂ O ₇ (100 г/л)	169	57	42
Крацевка и электрохимическая обработка в растворе K ₂ Cr ₂ O ₇ (100 г/л), $i_k = 5$ А/дм ² , время выдержки 5 мин	300	81	64

Примечание. Переходное сопротивление определяют при 50 мА и точечном контакте двух проводников.

обработанные. В табл. 34 показана зависимость переходного сопротивления серебряных деталей от способа их дополнительной обработки.

При захвате руками защитное действие таких пленок снижается. Кроме того, при смывке с деталей остатков флюса после лужения в спиртобензиновой смеси детали необходимо повторно обрабатывать.

Наиболее эффективной защитой серебра от потемнения, хотя и дорогостоящей, является золочение или палладирование на толщину 1–2 мкм. В большинстве случаев серебряные детали и узлы хранят в запаянных полиэтиленовых пакетах. В случае появления потемнения, детали осветляют в растворе, содержащем 50–100 г/л тиомочевины, в течение 1–3 мин в зависимости от степени потемнения.

РЕГЕНЕРАЦИЯ И НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ СЕРЕБРА

Способы удаления некачественных покрытий. С деталей, изготовленных из меди и ее сплавов серебро удаляют в растворе, содержащем 19 объемных долей H₂SO₄ и 1 долю HNO₃. Температура раствора $20 \pm 5^\circ\text{C}$, время выдержки зависит от толщины серебра. Детали в такой раствор загружают сухими, без следов воды и масел во избежание перетравливания. Детали в процессе снятия серебра следует перемешивать. Плотность загружаемых деталей составляет не более 25 дм²/л. Указанный раствор используют 1 раз. Серебро из раствора осаждают хлористым натрием. Раствор после фильтрации нейтрализуют щелочью и направляют на станцию нейтрализации сточных вод.

Серебряное покрытие с деталей из углеродистой коррозионно-стойкой стали снимают в концентрированной азотной кислоте. При этом необходимо строго следить, чтобы в кислоту не попала вода. Детали в процессе снятия

серебра должны быть полностью погружены в кислоту до полного удаления покрытия. С алюминиевых и титановых сплавов серебро и подслои меди удаляют в том же растворе и в той же последовательности. После контроля толщины электроструйным методом серебро с деталей снимают в растворе иодистого калия и металлического иода (состав, применяемый для измерения толщины серебра) при 40–50°C с последующим их обезжириванием и травлением без съема металла.

Регенерация серебра из отработанных электролитов или растворов. Серебро из электролитов осаждают на пластины (катоды) из коррозионно-стойкой стали. При этом анодами служат стали 12Х18Н9Т. Осаждение ведут при $i_k = 0,5$ А/дм² до содержания серебра в электролите, равного 2–3 г/л. Пластины, покрытые серебром, используют в качестве анодов при серебрении деталей.

Серебро из отработанных электролитов осаждают посредством перевода цианида в хлорид серебра. При этом на 1 л электролита добавляют 3 л H₂SO₄ (1,84) и 1 л HNO₃ (1,4). Раствор выпаривают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 л воды (на 1 л электролита) и кипятят до полного растворения осадка сернокислого серебра, после чего серебро осаждают концентрированным раствором поваренной соли (200 г/л). Раствор отстаивают в течение суток, а осадок AgCl тщательно отмывают от кислоты (до нейтральной реакции) и следов меди, сушат и используют для корректировки электролитов серебрения.

Серебро из иодистых растворов осаждается вместе с иодом. Для этого раствор, содержащий иодистый калий, иод металлический и серебро, сливают в бутылки с алюминиевой стружкой (50–100 г/л). Бутылки с раствором и стружкой выдерживают в темном месте в вытяжном шкафу в течение 5–7 суток до полного осветления. Осветленный раствор сливают в канализацию,

а выпавший осадок отделяют от стружки, сушат и используют как возвратные отходы.

УМЕНЬШЕНИЕ РАСХОДОВ И ПОТЕРЬ СЕРЕБРА

В нашей стране и наиболее развитых капиталистических странах (США, Япония и др.) приблизительно половину добываемого серебра расходуют на производственные цели. В основном серебро используют для нанесения гальванических покрытий.

Несовершенство конструкции изделий, а также отсутствие металлов и сплавов, обладающих стабильными пружинящими свойствами, способствуют преждевременному износу серебряных покрытий в процессе периодического или постоянного истирания, что в конечном итоге приводит к уменьшению срока службы изделий.

Чтобы снизить расходы серебра, необходимо разработать технологические процессы и оборудование, позволяющие вести локальное серебрение. Так, например, электрические контакты имеют определенную зону контактирования и, следовательно, не следует всю их поверхность покрывать серебром. Хвостовую часть таких деталей лудят припоем ПОС-40 для дальнейшей пайки проводников. Поэтому деталь достаточно покрыть белой бронзой или никелем, а затем только зону контактирования серебром. При этом экономия составляет 50%.

Серебряные покрытия имеют низкую твердость и износостойкость, поэтому многие инженеры увеличивают толщину покрытия. Так, для жестких условий эксплуатации толщина серебряных покрытий трущихся деталей составляет 12—24 мкм. Это приводит не только к нерациональному расходу серебра, но и к наволакиванию покрытия при повышенных толщинах.

Замена серебра сплавами серебро — сурьма, серебро — палладий, серебро —

медь, серебро — вольфрам является наиболее перспективным направлением в снижении расходов серебра. Такие покрытия обладают повышенными механическими свойствами (износостойкость в 3—10 раз меньше, чем серебряных, а твердость 350 кгс/мм²). Необходимой жаропрочностью и коррозионной стойкостью без заметного снижения электрических характеристик.

Кроме того, необходимо улучшить конструкцию и способы изготовления различных деталей. Рассмотрим для примера армированную вилку электро-разрывного разъема. При литьевом методе изготовления изделий, например в пресс-материал типа АГ-4 (стекловолокно, пропитанное фенолформальдегидными смолами) запрессовывают серебряные контакты (это следует отнести к золоченым и палладированным). При этом часть серебра с них снимается и теряется.

На преждевременный износ серебряного покрытия влияет металл (сплав) и конструкция пружин, обеспечивающих постоянно удельного давления при стыковке контактов. Так, пружины, изготовленные из бронзы, в процессе длительной эксплуатации деталей теряют свои упругие свойства, поэтому их приходится дополнительно обжимать, обеспечивая некоторый запас усилий, который способствует преждевременному износу серебра. Бронзовые пружины не коррозионно-стойкие, поэтому их покрывают серебром, что также вызывает дополнительные расходы серебра. Целесообразно бронзовые пружины заменять пружинами, изготовленными из сплава К40НХМ или ЭП-52, которые обеспечивают стабильность усилий при стыковке электрических соединений и не требуют дополнительного покрытия серебром.

Рациональное расходование этих металлов должно быть первоочередной задачей в любой отрасли народного хозяйства.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Кадмиевые покрытия имеют серебристо-белый цвет с синеватым оттенком и обладают твердостью 30—40 кгс/мм², температурой плавления +321°C, устойчивостью в среде морских испарений, туманов и морской воды. Благодаря дополнительному хромированию они сохраняют товарный вид более длительное время. Для повышения защитных свойств кадмиевых покрытий детали покрывают лаками и эмалью. Кадмиевые покрытия по меди используют с целью снижения вредного взаимодействия неблагоприятной гальванической пары между металлами (сплавами) сопрягаемых деталей, например при соприкосновении меди с алюминием или магнием.

Кадмиевые покрытия применяют для защиты от коррозии деталей машин и приборов, эксплуатируемых в закрытых помещениях, для покрытия электрических контактов, так как он поддается пайке и обладает низким контактным сопротивлением, для покрытия различных деталей (пружин, крепежа и др.), работающих в условиях морского климата.

Кадмиевые покрытия могут быть использованы в качестве подслоя при цинковании, для декоративного покрытия деталей радиоприборов и телевизоров. Наиболее известными являются гальванические покрытия сплавами кадмий — никель, кадмий — олово и кадмий — цинк. Первое применяют для декоративных целей, второе — для

улучшения пайки и свинчиваемости деталей, а третье — для повышения коррозионной стойкости изделий, эксплуатируемых в промышленной атмосфере.

Кадмиевые покрытия наносят на сталь, медь, алюминий и их сплавы. В качестве подслоя используют медь, латунь или никель. В зависимости от условий эксплуатации минимальная толщина кадмиевых покрытий колеблется в пределах 6—24 мкм.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ КАДМИРОВАНИЯ

Существует значительное количество различных электролитов кадмирования. Однако в промышленности широкое применение нашли цианидный, этилендиаминный и полиэтиленполиаминный электролиты, обеспечивающие получение качественных покрытий кадмием.

Цианидные электролиты кадмирования. Широко применяют электролит (в г/л):

Cd (в виде металла)	35—45
NaCN	90—120
NaOH	20—30
NiSO ₄	1—2
Na ₂ SO ₄	40—50
Декстрин	2—5

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм² (для колокола) и для стационарной ванны $i_k = 1,0 \div 2,0$ А/дм², аноды — из кадмия, скорость осаждения в колоколах 8—12 мкм/ч, а на штанге — 15—18 мкм/ч.

ПОКРЫТИЯ КАДМИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Цианистые электролиты обладают значительной рассеивающей способностью, обеспечивающей покрытие глубоких профилей поверхности, однако глухие отверстия диаметром менее 2 мм имеют значительный разброс по толщине покрытия.

Толщину покрытия (в см) в отверстиях можно рассчитать по формуле

$$\delta = ax^b,$$

где x — глубина отверстия, см; a и b — коэффициенты.

В табл. 35 даны значения коэффициентов a и b в зависимости от расстояния отверстия детали до анода s .

35. Зависимость коэффициентов a и b от s

s , см	a	b
23	4,9	-1,080
38	4,72	-0,914
61	4,97	-0,989

Из цианистых электролитов получают покрытия с мелкокристаллической структурой и надежно сцепленные с основой. Кривые катодной поляризации кадмия в цианистом электролите представлены на рис. 89 и 90.

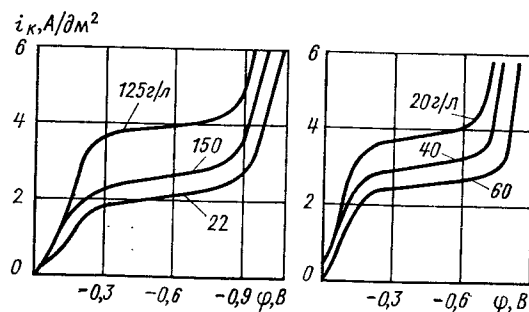


Рис. 89. Кривые катодной поляризации кадмия в электролитах с различным содержанием NaCN (CdO 35 г/л)

Рис. 90. Кривые катодной поляризации кадмия в цианистом электролите (35 г/л CdO и 90 г/л NaCN) при различном содержании NaOH

В перемешиваемом цианистом электролите предельный ток в зависимости от концентрации компонентов в электролите достигает 4 А/дм². Выше предельного тока наблюдается сдвиг потенциала катода в сторону отрицательных значений и заметного выделения газообразного водорода.

Добавление к электролиту карбоната калия (натрия) способствует увеличению катодной поляризации и снижению предельного тока. Действие карбонатов наиболее отчетливо проявляется при их концентрации < 100 г/л. При введении в электролит эквивалентного количества KCN и KOH (вместо NaCN и NaOH) замедляется течение катодного процесса примерно в 2 раза.

Наличие в цианистом электролите NaOH и Na_2CO_3 обеспечивает получение более светлых покрытий. Однако при концентрации Na_2CO_3 более 100 г/л и NaOH более 40 г/л покрытие становится матовым и полосчатым.

При составлении цианистого электролита кадмирования классическим способом в растворе образуется определенное количество щелочи согласно реакции

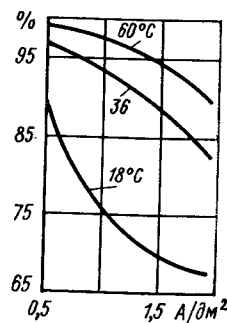
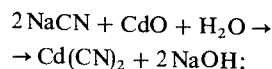


Рис. 91. Зависимость выхода по току от плотности тока при различной температуре электролита



В электролите, приготовленном указанным способом, на каждый 1 г/л кадмия образуется 0,98 г/л KOH или 0,7 г/л NaOH.

Добавка сернистого натрия (< 35 г/л) делает более устойчивым состав электролита, хотя практического влияния на процесс восстановления кадмия не оказывает. Серноокислый никель в цианистом электролите необходим для повышения блеска покрытия.

Вредными примесями в цианистых электролитах являются серебро, свинец, олово, сурьма и мышьяк. Их содержание не должно превышать 0,005%, а мышьяка — не более 0,0005%.

Допустимая катодная плотность в цианистых электролитах 0,5–2 А/дм². Зависимость катодного выхода по току от i_k и температуры электролита представлена на рис. 91. С увеличением i_k катодный выход по току падает, а с увеличением температуры электролита — возрастает. При одинаковых значениях i_k выход кадмия по току тем меньше, чем ниже концентрация ионов кадмия в электролите. Так, например, если при $i_k = 2$ А/дм² $Na_2Cd(CN)_4$ содержится 15 г/л, то $\eta_k = 75\%$, а при 30 г/л $\eta_k = 93\%$.

Для получения блестящих кадмиевых покрытий из цианистых электролитов применяют блескообразующие добавки: декстрин, ализариновое масло, соли никеля или кобальта, поливиниламин, фурфурол и др. Наибольшее применение нашел нафтиламин серноокислый и декстрин в количествах от 0,1 до 1,0 г/л. Блестящие и светлые покрытия получают при $i_k = 1,5 \div 2$ А/дм². Этот интервал соответствует насыщенному раствору по отношению к данному блескообразователю.

Применение реверсированного поляризующего тока способствует расширению диапазона рабочих плотностей тока до 3,5 А/дм² при соотношении катодного и анодного периодов тока 5:1, т. е. 15 с:3 с.

Оптимальный состав цианистого электролита для получения блестящих покрытий (г/л):

CdO	30–35
KCN	100–110
K_2CO_3	10
KOH	0,5
α — нафтиламин сульфата	1–3
Моющее средство «Прогресс»	2–3
Температура электролита 20–30°C.	

Этилендиаминный электролит кадмирования применяют для покрытия крепежа, а также мелких деталей простой конфигурации (без поднутрений и глухих отверстий). Состав электролитов (в г/л):

En (40%-ный)	300–500
CdO	50
NH_4Cl	180

Режим электролиза $pH = 10,1$, $i_k = 0,7 \div 1$ А/дм², температура комнатная.

En (40%-ный)	300–400
NH_4OH	40–50

Режим электролиза: $pH = 9,0$, $i_k = 0,8 \div 1$ А/дм². Покрытия получаются светлыми с мелкокристаллической структурой. Этилендиамин способствует лучшему растворению анодов (рис. 92).

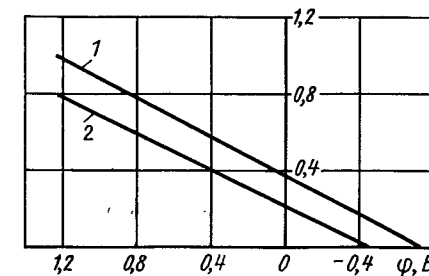


Рис. 92. Кривые анодной поляризации кадмия в электролитах:
1 — En (40%-ная) 350 г/л и NH_4Cl 180 г/л;
2 — En (40%-ная) 200 г/л и NH_4OH 50 г/л (CdO по 50 г/л в каждом)

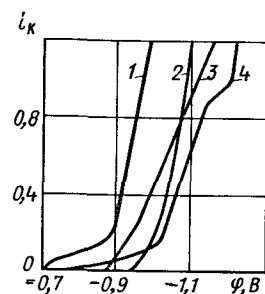


Рис. 93. Кривые катодной поляризации кадмия:

1 — 100 г/л CdSO_4 и 120 г/л ПЭПА; 2 — 100 г/л CdSO_4 и 150 г/л ПЭПА; 3 — то же, с 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 4 — то же, с 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Полиэтиленполиамидный электролит. Для улучшения рассеивающей способности и растворимости анодов в сульфатно-аммонийный электролит вводят полиэтиленполиамид (ПЭПА). Для покрытия деталей несложной конфигурации применяют состав (в г/л):

*Кадмий сернокислый	80—100
Полиэтиленполиамид	100—150
Аммоний сернокислый	150—200

Режим электролиза: температура 20—30°C, pH = 9,4, $i_k = 0,8 \div 1,0$ А/дм². Катодная поляризация из полиэтиленполиамидного электролита представлена на рис. 93. Снижение pH электролита — уменьшение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ведет к уменьшению катодной поляризации и ухудшению качества кадмиевых покрытий.

Гликолевый электролит. Состав электролита (в г/л):

Кадмия окись	40
Гликоль	100—120
Натрий хлористый	55—60
Тиомочевина	2,0—2,5
Клей столярный	1,0

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, $i_k = 0,7 \div 1$ А/дм², pH = 7 ÷ 8. Комплексное сое-

динение солей кадмия в таком электролите имеет формулу $\text{Cd}(\text{Gl})_2$. Рассеивающая способность электролита приближается к цианидному, а $\eta_k = 97 \div 100\%$. При понижении pH электролита до 4,5 и повышении содержания кадмия до 60 г/л катодную плотность можно повысить до 3 А/дм².

Основные дефекты покрытий при использовании сульфатно-аммонийного электролита приведены ниже. В углублениях деталей покрытие получается темное из-за повышенного pH; осадки солей кадмия выпадают из электролита при малом количестве полиэтиленполиамида; крупнокристаллическую структуру имеют покрытия при низком значении pH или высокой температуре; темные и грубые покрытия получают при высоких значениях i_k или значительном количестве примесей Pb, Sn, As и др. При использовании цианидного электролита хрупкие покрытия могут получаться при наличии органических примесей или избытка сернокислого никеля в электролите; темными и пятнистыми покрытия (при одновременном почернении анодов) становятся из-за примесей посторонних металлов (необходимо провести предварительный электролиз при $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм²), недостатка цианидов или малой анодной поверхности, а шероховатые и пригорелые — при наличии шлама в электролите или высоких значениях i_k ; низкие значения η_k при повышенном газовыделении имеют место из-за низкого содержания кадмия при избытке цианида; почернение и плохая растворимость анодов объясняются недостаточным содержанием цианида в электролите.

Удаление некачественных кадмиевых покрытий. С основного металла кадмий удаляют без особых трудностей. Чаще всего для этих целей применяют раствор, содержащий 120 г/л нитрата аммония при 20—25°C. Раствор позволяет снять кадмий со стали, латуни и меди. Анодное растворение кадмия ведут в растворах цианидов (70—90 г/л

NaCN). Температура раствора 20—30°C, напряжение 6 В, катоды — из стали.

ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ КАДМИЯ

Сплав кадмий — никель. Наибольшее применение нашел электролит (в г/л): Сульфат кадмия 15—20 Сульфат никеля 115—125 Гликоль 60—75 Желатина 1,5—2,0 Нафталиндисульфокислота 2,0—2,5

Режим электролиза: температура 40—45°C, pH = 3,2 ÷ 3,6, $i_k = 0,5 \div 1,5$ А/дм², аноды — из кадмия. В осадках содержится 5—20% Ni.

Концентрация ионов кадмия в электролите сильно влияет на состав катодного осадка. Так, при $i_k = 1$ А/дм² и $C_{\text{Cd}} : C_{\text{Ni}} = 1 : 6$, содержание никеля в сплаве составляет ~20%, а при $C_{\text{Cd}} : C_{\text{Ni}} = 2 : 6$ на катоде выделяется только кадмий. С увеличением концентрации гликоля в электролите содержание никеля в сплаве и η_k падают. Гликоль, являясь донором водорода, обеспечивает у катода постоянное значение pH и доля тока, идущего на разряд ионов никеля, уменьшается.

С повышением катодной плотности тока (табл. 36) содержание никеля в осадке увеличивается, поскольку перенапряжение водорода на никеле меньше, чем на кадмии. Повышение pH электролита приводит к увеличению содержания никеля в сплаве и η_k (табл. 37). При повышении температуры электролита содержание никеля в сплаве падает, при 20°C оно равно 50%, а при 60°C — 16,5%.

Сплав кадмий — олово. Покрытия сплавом Cd—Sn повышают свинчиваемость и паяемость деталей. Их применяют для защиты от коррозии стального и медного крепежа, а также изделий, работающих в условиях тропического и морского климата. Для осаждения сплава Cd—Sn, содержащего 20—50% Sn, применяют электролит (в г/л): $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ 240—250 NH_4BF_4 50—60

36. Зависимость состава сплава Cd—Ni и η_k от концентрации гликоля в электролите и i_k *

Концентрация гликоля, г/л	i_k , А/дм ²	Содержание Ni в сплаве, %	η_k , %	Покрытие
20	1,0	19	86	Блестящее
	1,5	31	69	Блестящее, хрупкое
60	1,0	17	66,5	Эластичное блестящее
	1,5	23	57	
80	1,0	12,5	64	
	1,5	13,5	58	

* Массовые доли.

37. Зависимость состава сплава Cd—Ni и η_k от pH электролита

pH	i_k , А/дм ²	Содержание* Ni в сплаве, %	η_k , %	Покрытие
3,2	0,75	9	67	Матовое
	1,0	17	66,5	Блестящее эластичное
4,0	0,75	12,5	81	
	1,0	18	73,5	Блестящее
5,0	0,75	18	82	Блестящее хрупкое
	1,0	22	84	

* Массовые доли.

HBF_4	50—70
H_3BO_3	18—20
$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	20—30
Клей столярный	1—2

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, $i_k = 1,5 \div 2$ А/дм², аноды — из сплава Cd—Sn.

Перемешивание приводит к обогащению сплава оловом, как и при увеличении концентрации олова в электролите. Так, при $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2 = 30 \div 40$ г/л в осадках олова содержится 60—80%.

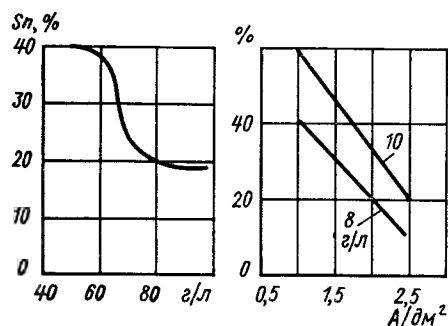


Рис. 94. Зависимость содержания олова в сплаве Cd-Sn от концентрации NH_4BF_4 в электролите

Рис. 95. Зависимость содержания олова в сплаве Cd-Sn от плотности тока при различном содержании олова в электролите

С повышением температуры электролита резко снижается содержание олова в сплаве. При этом покрытие становится грубым. С увеличением концентрации NH_4BF_4 в электролите количество олова в осадках уменьшается (ионы аммония экранируют поверхность катода и уменьшается скорость диффузии ионов олова в прикатодном слое). Зависимости содержания олова в сплаве Cd-Sn от концентрации NH_4BF_4 и от i_k представлены на рис. 94 и 95.

Сплав кадмий-индий. Покрyтия сплавом Cd-In применяют в радиотехнике и электронике для улучшения паяемости деталей, а также для защиты их от коррозии в условиях морского и тропического климата. Покрyтия Cd-In, содержащие более 50% In, получают из сульфатного электролита. Но покрyтия сплавом кадмий-индий, богатые индием, обладают меньшей коррозионной стойкостью.

Полиэтиленполиаминовый электролит позволяет получать коррозионно-стойкие покрyтия, особенно в средах, содержащих продукты окисления смазочных масел и органические кислоты. Наиболее оптимальным для осаждения сплава Cd-In является электролит (в г/л):

CdSO_4	25-50
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	10-15
Полиэтиленполиамид	100-140
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80-100

Режим электролиза: температура комнатная, перемешивание при частоте вращения мешалки, равной 200 об/мин, $i_k = 2 \div 4 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 9,6 \div 9,8$, $\eta_k = 87 \div 88\%$, анод — из кадмия. При этом получают светло-серебристые покрyтия, содержащие 10-25% In и имеющие мелкокристаллическую структуру.

С увеличением концентрации кадмия в электролите его содержание в сплаве растет. С повышением i_k содержание индия в сплаве сначала растет, а затем становится постоянным (рис. 96). Это объясняется, вероятно, тем, что в прикатодном слое устанавливается постоянное соотношение между концентрациями разряжающихся ионов индия и кадмия.

Катодная поляризация индия в электролите, содержащем 15 г/л сульфата индия, не зависит от скорости перемешивания, в то время как катодная поляризация в электролите кадмирования в значительной степени зависит от скорости перемешивания.

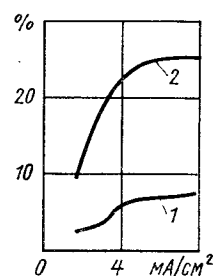


Рис. 96. Зависимость состава сплава Cd-In от плотности тока: 1 — 10 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и 50 г/л CdSO_4 ; 2 — 15 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и 25 г/л CdSO_4

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРyТИЙ

Оловянные покрyтия характеризуются низкой твердостью (12-20 кгс/мм²), хорошим сцеплением с основным металлом, эластичностью, устойчивостью к сероводороду и органическим кислотам, а также к воздействию тропического климата. Они хорошо выдерживают свинчивание, механические удары и деформацию. Температура плавления их 232°C , а удельное электрическое сопротивление $0,12 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Оловянные покрyтия после обработки в глицерине приобретают блестящую поверхность, что увеличивает их коррозионную стойкость. Свежеосажденные покрyтия хорошо паяются, а оплавленные не теряют этого свойства в течение длительного времени. Подслои меди и никеля у оловянных покрyтий обеспечивает хорошую паяемость.

Красивый вид белых оловянных покрyтий, их высокая химическая стойкость в обычных атмосферных условиях, и особенно в органических кислотах, обеспечили им широкое применение для защиты металлов от коррозии. Однако на смену олову приходят сплавы на основе олова: олово-медь, олово-свинец, олово-висмут, олово-никель. Эти сплавы не только обеспечивают коррозионную защиту таким металлам, как железо, медь и алюминий, но и имеют красивый внешний вид и обладают специальными свойствами, например, сплав Sn-Cu —

хорошей электропроводностью, Sn-Ni — значительной износостойкостью, Sn-Bi — отличной паяемостью, сохраняемой в течение длительного времени без оплавления, и т. д.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

Для получения оловянных покрyтий применяют щелочные и кислотные электролиты следующих составов (в г/л):

Натрий оловянноокислый	50-100
Натр едкий	10-15
Натрий уксуснокислый	15-20
Перекись водорода	1-2

Режим электролиза: температура электролита $60-70^\circ\text{C}$; $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$, скорость осаждения $10 \div 15 \text{ мкм/ч}$, аноды — из олова (в процессе электролиза аноды должны иметь золотисто-желтый цвет).

Олово сернокислое	40-50
Кислота серная	50-80
Натрий сернокислый	30-50
Препарат ОС-20	2-5

Режим электролиза: температура электролита $20-50^\circ\text{C}$, $i_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$, скорость осаждения $25-35 \text{ мкм/ч}$, аноды — из олова. Зависимость η_a от i_a представлена на рис. 97. Оплавление оловянных покрyтий ведут в касторовом масле $200 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 1-2 с или в глицерине (950 г/л глицерина и 50 г/л диэтиламина сернокислого) при $250 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 1-2 с. Вместо оловянных анодов можно при-

ПОКРyТИЕ ОЛОВОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

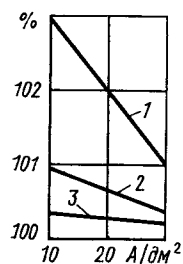
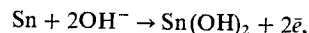


Рис. 97. Зависимость выхода по току от анодной плотности тока 1 и 2 — соответственно о́лово марки 01 и электролитическое в сернистом электролите; 3 — электролитическое о́лово в сернистом электролите

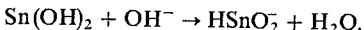
менять растворимые аноды из стали 12Х18Н9Т.

В щелочных электролитах оловянные аноды покрываются пассивной пленкой, состоящей из двух слоев: внутреннего тонкого, прочно сцепленного с металлом, и внешнего рыхлого, состоящего из гидроокиси олова.

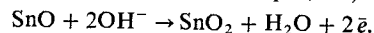
Первой стадией анодного процесса является образование гидроокиси олова



которая затем превращается в станиит



Накопление $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HSnO_2^- вблизи поверхности анода приводит к образованию твердой пленки, содержащей $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, блокирующей часть его поверхности. Дальнейшее смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается следующей реакцией (вторая стадия процесса):



В результате этой реакции образуется пассивная пленка, и на аноде выделяется кислород. При низких i_a практически весь $\text{Sn}(\text{OH})_2$ успевает превратиться в станиит. При высоких плотностях тока концентрация $\text{Sn}(\text{OH})_2$ быстро повышается, наступает насыщение щелочи, и пленка образуется из насыщенного раствора $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Толстослойные покрытия оловом осаждают из электролита (в г/л):

О́лово (в виде металла)	90—180
КОН (свободный)	45—60

Режим электролиза: температура электролита 70—80°C, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², аноды — из олова. С целью предотвращения рекристаллизации олова при низких температурах в электролит вводят 0,2% Вi в виде Na_2BiO_6 . О́лово в таком электролите представляет собой коллоидный раствор $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Для катодного восстановления мелкодисперсных покрытий олова на стали и меди применяют электролит (в г/л):

Сернистое о́лово	50—55
Фенолсульфокислота	60—70
Дифенилпропан	2

Режим электролиза: температура электролита 40—50°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм²; аноды — из олова.

Поскольку с ростом pH значение η_k снижается, pH необходимо поддерживать на определенном уровне, периодически добавляя, например, уксусную кислоту. Но при этом растет концентрация ионов Na^+ и уменьшается растворимость станиита. Его концентрация становится настолько малой, что процесс восстановления олова на катоде может прекратиться. На практике среднюю концентрацию Na_2SnO_6 поддерживают равной 150 г/л при длительности электролиза ≈ 400 А·ч/л. Корректировка электролита осуществляется добавлением SnO_2 или периодически введением золя гидроокиси олова. При осаждении олова с применением нерастворимых анодов вместо Na_2SnO_6 следует использовать K_2SnO_6 в силу его большей растворимости.

Наибольшее применение нашел следующий хлоридный электролит (в г/л):

SnCl_2	50—60
NaF	35—40
HCl (свободная)	3—4
Желатина	2
Фенол	5

Режим электролиза: температура электролита 35—45°C, $i_k = 3 \div 5$ А/дм², аноды — из олова. Такой состав электролита и режим электролиза применяют для покрытия крепежа.

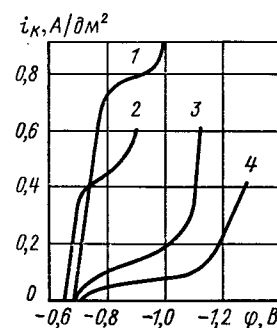


Рис. 98. Кривые катодной поляризации олова из хлоридного электролита (pH = 8,5 и 20°C) состава (г/л):

1 — 112 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 720 г/л $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$; 2 — 112 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 720 г/л $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ и 90 г/л NH_4Cl ; 3 — то же, с добавкой 2 г/л декстрина; 4 — то же, с добавкой 8 г/л столярного клея

Блестящее лужение осуществляют в электролите, содержащем (в г/л):

SnSO_4	80—100
H_2SO_4	140—160
Фенол	30—40
Клей столярный	1

Режим электролиза: температура электролита 15—25°C, $i_k = 2—3$ А/дм², аноды — из олова.

Для осаждения оловянных покрытий применяют триполифосфатный электролит, обладающий хорошей рассеивающей способностью и позволяющий покрывать детали сложной конфигурации. Состав электролита (в г/л):

SnCl_2	100—110
$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$	600—700
NH_4Cl	70—90
КJ	0,5
Клей столярный	5—8

Режим электролиза: температура электролита 15—25°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из олова, катодный выход при этом составляет 60%. Кривые катодной поляризации из такого электролита представлены на рис. 98. Триполифосфат калия и NH_4Cl

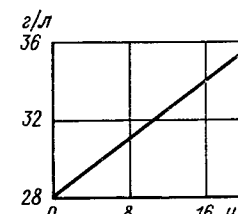


Рис. 99. Зависимость накопления ионов олова в электролите от времени

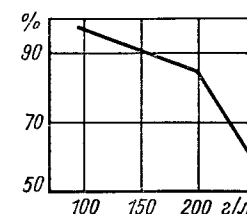


Рис. 100. Зависимость выхода по току олова от концентрации $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

несколько снижают предельный ток, а декстрина и столярный клей смещают стационарные потенциалы осаждения олова в сторону отрицательных значений. Добавив КJ, можно полностью устранить процесс анодного окисления в триполифосфатном электролите.

В большинстве электролитов оловянирования анодный процесс идет более беспрепятственно, чем катодный, в результате чего в растворе происходит постепенное увеличение концентрации ионов олова. Зависимость накопления ионов олова от времени электролиза представлена на рис. 99.

В радиотехнике используют электролит (в г/л):

SnCl_2	80—100
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	150—200
NH_4Cl	50—70

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, $i_k = 0,8 \div 1,0$ А/дм², аноды — из олова, катодный выход по току равен 85—90% при $i_k = 0,8$ А/дм². Осадки получают мелкозернистыми, светлыми и надежно сцепленными с основой. Катодный выход по току в основном зависит от содержания $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в электролите (рис. 100).

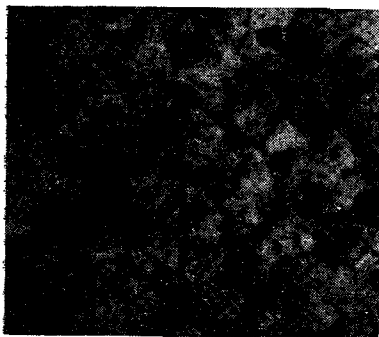
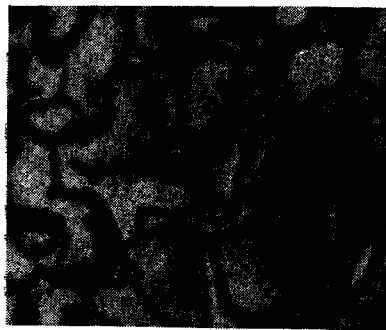
Понижая η_k и смещая стационарные потенциалы осаждения олова, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при прочих равных условиях электролиза способствует получению покрытий с более мелкой кристаллической структурой, чем из щелочных или кислотных электролитов.

На рис. 101–104 показана микроструктура оловянных покрытий. Неоплавленные гальванопокрытия оловом склонны к иглообразованию. Термообработка покрытия при 180–200°C уменьшает скорость образования усов, а повышение влажности окружающей атмосферы увеличивает ее.

Основные дефекты. Из щелочного электролита при высоких значениях i_k , большом содержании щелочи или наличии более 1–2 г/л двухвалентного олова получают темное губчатое и рыхлое покрытие, поэтому необходимо пассивировать аноды и добавить

Рис. 101. Микроструктура покрытий оловом на стали 08кп из сернокислого электролита ($\times 5000$)

Рис. 102. Микроструктура покрытия оловом из сернокислого электролита с добавкой 2 г/л дигидроксибензилсульфона ($\times 5000$)

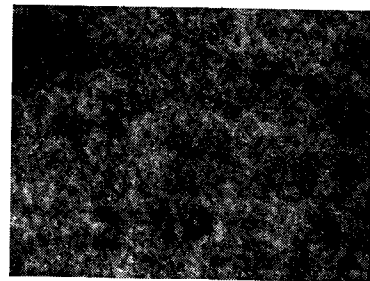
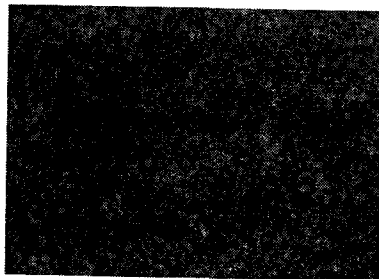


1–2 мл/л 10%-ного раствора H_2O_2 ; потемнение анодов наступает при высоких значениях i_a , помутнение электролита, выпадение осадка и белого налета на анодах при недостатке щелочи в электролите; малые значения η_a и бурное газовыделение на катоде имеют место при избытке щелочи или недостатке солей олова в электролите; плохая паяемость осадков после их нанесения объясняется наличием меди в электролите ($> 0,1$ г/л) электролит необходимо проработать при $i_k = 3 \div 4$ А/дм² и напряжении 1–1,5 В.

При использовании кислого электролита темное покрытие получается из-за примеси меди в электролите, а покрытия с грубой кристаллической структурой — при недостатке клея в

Рис. 103. Микроструктура покрытия сплавом олово — цинк из пирогенного электролита ($\times 750$)

Рис. 104. Микроструктура покрытия сплавом олово — цинк из цианидного электролита ($\times 750$)



электролите или при высоких значениях i_k ; пористое и рыхлое покрытие получается при недостатке солей олова в электролите; нерастворимый осадок в растворе появляется при недостатке серной кислоты; неоднородная структура покрытия возникает из-за расслоения электролита (электролит необходимо фильтровать).

Удаление оловянных некачественных покрытий. Для удаления олова с меди, стали и латуни применяют раствор HCl (940 мл/л) и трехокиси сурьмы (15 г/л). Температура раствора 20–25°C. Для снятия олова с латуни и меди используют также раствор (в г/л):

Хлорид железа	75–100
Сульфат меди	135–160
Ледяная уксусная кислота, мл/л	175

Температура раствора 20–35°C. Для снятия олова применяют щелочной раствор, содержащий NaOH (100–120 г/л) и нитробензойную кислоту (30–35 г/л). Температура раствора 75–85°C. Наряду с этим используют раствор, содержащий NaOH (100–120 г/л) и Na_2CO_3 (20–25 г/л) при 20–25°C.

Бронзы, содержащие $< 10\%$ Sn, удаляют в тех же растворах, что и медь, а покрытие сплавом Sn — Zn ($\leq 80\%$ Sn) — в расплавленном едком натре. Оловянно-никелевые (65% Sn и 35% Ni) покрытия снимают посредством анодного растворения в 60%-ном растворе серной кислоты. Температура 20–25°C, напряжение 6 В, катод — из свинца. Покрытие сплавом Sn — Ni можно удалять в 85%-ном растворе фосфорной кислоты при 135–200°C.

ПОКРyТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Сплав олово — свинец. Состав сплава: 40–60% Sn и 60–40% Pb. Покрытие Sn — Pb менее пористо, чем свинцовое или оловянное. Хорошо паяется и в отличие от оловянных покрытий сохраняет эту способность в течение длительного времени. Основной состав электролита следующий (в г/л):

Олово борфтористоводородное (металл)	35–60
Свинец борфтористоводородный	25–40
Кислота борфтористоводородная свободная	40–100
Кислота борная	25–40
Клей мездровый	3–5
Гидрохинон	0,5–1,0

Режим электролиза: температура электролита 20–35°C, $i_k = 0,8 \div 1,0$ А/дм², скорость осаждения 20 мкм/ч, аноды — из олова и свинца при соотношении 1:2 или сплава Sn — Pb (50% Sn и 50% Pb). Покрытие Sn — Pb подвергают оплавлению аналогично оловянным покрытиям (в глицерине или касторовом масле при 250°C).

Состав катодного осадка Sn — Pb определяется главным образом содержанием в электролите ионов олова и свинца, а также условиями электролиза.

При применении анодов из сплава Sn — Pb не требуется специальная электрическая схема, но при этом образуется шлам за счет предпочтительного анодного растворения в сплаве свинца с частичным выкрашиванием олова. Поэтому возникает необходимость в периодическом корректировании электролита кислотами и солями олова.

При использовании анодов из сплава Sn — Pb соотношение между площадью анодов и катодов должно быть равно 2:1. При подвижных анодах (1:1) улучшается растворение анодов из сплава. При этом не рекомендуется перемешивать электролит, так как повышается переход двухвалентного олова в четырехвалентное.

Наряду с борфтористоводородным электролитом для осаждения сплава Sn — Pb применяют кремнефтористый электролит состава (в г/л):

PbSiF ₆	70–100
SnSiF ₆	70–100
H ₂ SiF ₆ (свободная)	60–100
Клей столярный	1–2

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, $i_k = 2 \div$

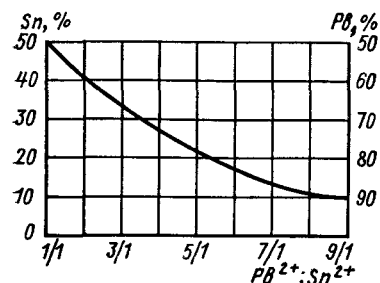


Рис. 105. Зависимость состава сплава от соотношения $Pb^{2+}:Sn^{2+}$ в электролите ($i_k = 5$ А/дм²)

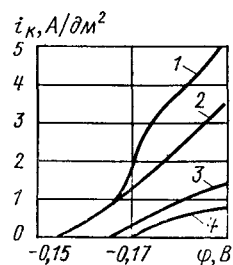
$\div 3$ А/дм². При таких условиях электролиза на катоде осаждается сплав, содержащий по 50% каждого металла.

С увеличением i_k снижается содержание свинца в покрытии и увеличивается содержание олова. Снижение концентрации $SnSiF_6$ до 50 г/л существенного влияния на состав сплава не оказывает, а при изменении концентрации свинца в пределах 100–150 г/л снижается содержание олова в сплаве на 5–10%. Зависимость состава сплава от соотношения $Pb^{2+}:Sn^{2+}$ дана на рис. 105. С увеличением концентрации кремнефтористоводородной кислоты (> 180 г/л) резко уменьшается содержание свинца в сплаве. Совместное осаждение на катоде олова и свинца происходит (рис. 106) с деполяризацией олова и сверхполяризацией свинца.

На катодных поляризационных кривых видно, что при снижении концентрации $SnSiF_6$ до 25 г/л потенциал сдвигается в сторону отрицательных значений. Аналогичное явление наблюдается при снижении концентрации $PbSiF_6$ до 50 г/л. С повышением концентрации H_2SiF_6 до 200 г/л увеличивается поляризация. Разряд ионов Sn^{2+} по сравнению с разрядом Pb^{2+} происходит при большей поляризации.

Некачественные покрытия сплавом олово — свинец удаляют электрохимическим способом в 6–8%-ном растворе NaOH при 60–70°C. Детали подвешивают на анод при $i_a = 2 \div 3$ А/дм². Катод изготавливают из свинца.

Рис. 106. Кривые катодной поляризации сплава Sn — Pb (1) и парциальные кривые разряда Pb^{2+} (2), Sn^{2+} (3) и H^+ (4)



вают на анод при $i_a = 2 \div 3$ А/дм². Катод изготавливают из свинца.

Покрyтие Sn — Ni нетоксично и стойко в сухом воздухе до 320°C, сухом хлоре, окислах азота, в сернистых соединениях и в кислотах HCl, H₂SO₄ и HNO₃ (до 0,01 N). Это покрытие не взаимодействует с маслами, имеет более высокое переходное сопротивление, чем серебряное, не изменяет его при эксплуатации. Золото не диффундирует в этот сплав. Сплав Sn — Ni наносит как подделку под драгоценные металлы.

Для осаждения покрытий Sn — Ni используют электролит (в г/л):

Никель хлористый	250–300
Олово двуххлористое	40–50
Аммоний фтористый	60–70

Режим электролиза: температура электролита 60–70°C, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², pH = 2 ÷ 3, скорость осаждения (при $i_k = 1$ А/дм²) 20 мкм/ч, аноды — из никеля. Получаемый сплав Sn — Ni — однофазное интерметаллическое соединение.

Наряду с указанным составом применяется и электролит (в г/л):

Двуххлористое олово	40–50
Хлористый никель	200–250
Фтористый аммоний	40–50
Аммиак (35%-ный), мл/л	35

Режим электролиза: температура электролита 60–70°C, $i_k = 2 \div 2,5$ А/дм², $i_a = 4 \div 5$ А/дм², аноды — из литого сплава (72% Sn и 28% Ni). Получаемые покрытия содержат 25–35% Ni и имеют твердость ~700

кгс/мм², близкую к твердости родневых покрытий.

Основными компонентами фторидхлоридных электролитов являются хлористый никель, хлористое олово и фтористый аммоний. Увеличение содержания последнего способствует повышению доли никеля в сплаве.

При снижении относительной концентрации олова или никеля уменьшается содержание соответствующего металла в сплаве. Так, с уменьшением концентрации Sn^{2+} в растворе от 25 до 5 г/л (Ni:Sn = 3:1–14:1) снижается содержание олова в покрытии с 65 до 55%. При увеличении i_k осадки становятся матовыми. Наиболее значительное изменение состава катодного осадка наблюдается при $i_k = 0,5$ А/дм² и $t = 45 \div 70^\circ C$. Наибольшее оптимальное значение pH = 4,5 при 50°C и $i_k = 1 \div 4$ А/дм² (или pH = 2,5 при 50–70°C).

Для осаждения сплава Sn — Ni, содержащего 50%, применяют электролит состава (в г/л):

SnCl ₂	45–50
NiCl ₂	250–300
NH ₄ F	50–60

Режим электролиза: температура электролита 50–70°C, pH = 4,5, $i_k = 0,5 \div 3$ А/дм², аноды — отдельные из олова и никеля. При нанесении покрытия Sn — Ni темное покрытие получается при низком содержании фтористого аммония в электролите; блестящее хрупкое покрытие осаждается при повышенных значениях i_k или загрязнении электролита механическими примесями; отслаивание покрытия происходит при высокой кислотности; зеленый налет на анодах появляется при неправильном соотношении $S_a:S_k$.

Сплав олово — цинк. Покрyтия Sn — Zn имеют более высокие защитные свойства, чем цинковые или кадмиевые.

Стационарный потенциал цинка равен 0,782 В, олова — 0,205 В, железа —

0,3 В и сплава Sn — Zn (75–78% Sn) — 0,76 В.

В условиях атмосферной коррозии в тумане 3%-ного раствора NaCl, при постоянном погружении в морскую воду и в условиях, имитирующих тропический климат, содержание цинка в сплаве не должно быть более 50% и менее 15%. Наиболее коррозионно-стойкими в таких условиях являются покрытия Sn — Zn, содержащие 20–30% Zn. Они легко полируются до яркого блеска, сохраняемого в течение длительного времени. Покрyтие Sn — Zn обладает небольшой пористостью, легко паяются и надежно защищают стальные детали, эксплуатируемые в условиях морского и тропического климата.

Для защиты стальных изделий широко применяют цианидно-станнатный электролит (в г/л):

Олово четыреххлористое (металл)	30–35
Цинка окись (металл)	3–5
Калий цианистый	40–50
Натр едкий (свободный)	5–10

Режим электролиза: температура электролита 60–70°C, $i_k = 2 \div 3$ А/дм², аноды — из олова. Аноды должны быть золотисто-желтого цвета, который достигается повышением анодной плотности тока до 1,5 А/дм².

С увеличением концентрации цинка в электролите от 3,0 до 5,0 г/л повышается содержание цинка в сплаве (при $i_k = 2$ А/дм²) соответственно от 15 до 60%. При увеличении общей концентрации KCN снижается содержание цинка в осадке, а при повышении концентрации NaOH в электролите повышается содержание цинка в сплаве. Так, при введении NaOH (5 г/л) в электролит содержание цинка увеличивается на 10–12% (при $i_k = 2$ А/дм² и 70°C). Катодный выход с увеличением i_k резко снижается, а с повышением температуры он увеличивается, при этом ухудшается внешний вид покрытия. При 30°C $\eta_k = 9\%$ (85% Sn в сплаве), а при 60°C $\eta_k = 55\%$ (80% Sn в сплаве).

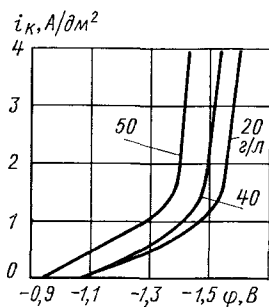


Рис. 107. Кривые катодной поляризации сплава Sn — Zn (содержание цинка 5 г/л) при различной концентрации KCN

Кривые катодной поляризации (рис. 107) при выделении сплава Sn — Zn подтверждают, что с увеличением содержания свободного цианида в электролите равновесный потенциал сплавобразования смещается в сторону положительных значений. Это объясняется тем, что цинк в таком электролите находится в более прочных цианидных комплексах, и его соосаждение замедляется.

Необходимым условием получения качественных покрытий сплавом Sn — Zn, постоянных по составу и свойствам, является равномерное растворение анодов (из сплава или отдельных) с образованием четырехвалентных ионов олова, так как накопление двухвалентных ионов приводит к получению некачественных осадков. При недостаточной плотности тока i_a сплав Sn — Zn растворяется с образованием двухвалентных ионов олова, что быстро выводит электролит из строя, а при повышенных значениях i_a анод пассивируется, и его растворение протекает с образованием четырехвалентных ионов, что приводит к полному прекращению растворения анода и резкому снижению η_a .

На анодах, содержащих менее 50% Sn, пассивация затруднена и поляризация приобретает характер, присущий для цинкового анода. Таким образом, не-

обходимым условием правильного протекания анодного процесса с образованием Sn^{4+} при осаждении сплава Sn — Zn является поддержание i_a в заданном интервале. При содержании в аноде 70% Sn значение i_a должно быть в пределах 1,5–2,0 А/дм².

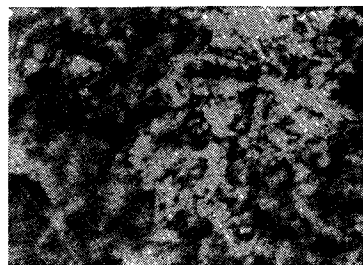
Независимо от состава и вида электролита на стальные изделия сплав Sn — Zn наносят на подслои меди толщиной 6–9 мкм. Детали, покрытые сплавом олово — цинк, хорошо выдерживают запрессовку в такие пластмассы, как К-21, АГ-4 и др. Их способность к пайке такая же, как и у деталей, покрытых оловом.

Сплав олово — висмут. Покрытие характеризуется хорошим сцеплением с медью и ее сплавами, легко паяется и сохраняет эти свойства в течение длительного времени без дополнительного оплавления. После длительного хранения не требует применения кислотных флюсов. При нанесении сплава Sn — Bi на стальные изделия следует заменять подслои меди в 6–9 мкм.

Осаждение покрытий олово — висмут из электролита (в г/л):

Олово сернокислосое закисное	40–60
Кислота серная	100–110
Висмут азотнокислый	0,5–0,8
Натрий хлористый	0,2–0,8
Эмульгатор ОП-10	2–5
Клей мездровый	0,5

Рис. 108. Микроструктура покрытия Sn — Bi из блестящего электролита при $i_k = 2,5$ А/дм² ($\times 450$)



Режим электролиза: температура электролита 20–25°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из олова, $S_a : S_k = 2:1$. Покрытие сплавом Sn — Bi содержит 0,5–1% Bi.

Увеличение концентрации висмута в электролите способствует резкому возрастанию его содержания в сплаве, а с повышением i_k его содержание в сплаве уменьшается. При $i_k = 0,1 \div 3$ А/дм² содержание Bi изменяется от 7 до 2%. После электролиза аноды из электролита следует изымать и хранить в дистиллированной воде, так как возможно контактное вытеснение висмута оловом. В начале электролиза в первые 10–15 с необходим толчок тока до $i_k = 2 \div 4$ А/дм² (с целью улучшения сцепления с основным металлом).

Для блестящего покрытия Sn — Bi нашел применение электролит, содержащий (в г/л):

Олово сернокислосое	35–45
Кислота серная	120–140
Формалин (40%-ный), мл/л	5–10
Висмут сернокислый	0,8–1,5
Натрий хлористый	0,3–0,5
Продукт конденсации, мл/л	5–10

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, $i_k = 2 \div 4$ А/дм², аноды — из олова.

При нанесении сплава Sn — Bi в электролите для матовых покрытий шероховатые покрытия получают при больших значениях i_k или загрязнении электролита механическими примесями; темно-серые покрытия на катоде восстанавливаются при наличии примесей меди или высокой концентрации висмута в электролите; в покрытии мало висмута из-за недостаточной концентрации его в электролите; черная взвесь появляется в электролите при недостаточном содержании хлористого натрия. При использовании электролита для блестящих покрытий темные покрытия получают при наличии металлических примесей, матовые — при недостатке продукта конденсации, неплотные — при недостатке препарата ОС — 20, блестящие, но хрупкие — при повышенном содержании продукта конденсации в электролите, поэтому необходимо добавить 3–5 мл/л H_2O_2 и после 2 ч профильтровать через активированный уголь.

Микроструктура гальванического покрытия сплавом олово — висмут представлена на рис. 108.

Глава 18

ПОКРyТИЯ ОСМИЕМ, ИРИДИЕМ, ПЛАТИНОЙ И СПЛАВАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

ПОКРyТИЯ ОСМИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

С развитием радио- и электронной техники нашли широкое применение осмиевые покрытия, обладающие комплексом ценных химических и физико-механических свойств (химическая инертность, тугоплавкость, твердость и др.).

Для нанесения осмиевых покрытий применяют электролит (в г/л):

Осмий (в виде металла)	5—20
Соляная кислота	70—75
Хлорид аммония	60—80

Режим электролиза: температура электролита 50—60°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из платины.

Для получения покрытий осмием применяют щелочной электролит, содержащий калий едкий (10—50 г/л) и осмий (4—20 г/л в пересчете на металл).

Режим электролиза: температура электролита 30—60°C, $i_k = 20 \div 40$ А/дм², аноды — из платины, скорость осаждения 0,7—1,0 мкм/ч.

Известен электролит для получения покрытий сплавом осмий — никель (в г/л):

Осмий (в виде металла)	4—8
Соляная кислота	65—75
Хлорид аммония	50—70
Хлорид никеля	10—40

Режим электролиза: температура электролита 35—70°C, $i_k = 0,5 \div 3,0$ А/дм², аноды — из платины.

Для приготовления хлоридного электролита осмий растворяют в соля-

ной кислоте (35—110 г/л) при плотности тока 1—20 А/дм². С возрастанием значений i_a от 10 до 50 А/дм² выход по току увеличивается от 1 до 3,15% и уменьшается от 5,6 до 3,9% с увеличением концентрации соляной кислоты от 75 до 150 г/л. По мере накопления осмия в электролите η_k уменьшается. Изменение температуры и скорости перемешивания раствора соляной кислоты практически не влияет на скорость растворения осмия.

Осмий сравнительно легко растворяется в едких щелочах при протекании постоянного тока. Выход по току возрастает от 45 до 50% при увеличении концентрации щелочи в растворе от 10 до 50 г/л и уменьшается с накоплением осмия в электролите. Выход по току η_a в щелочном растворе практически зависит от накопления осмия в растворе при прочих равных условиях растворения. Так, при содержании осмия, равном 4 г/л, скорость его растворения уменьшается на 40% по сравнению с исходной скоростью.

ПОКРyТИЯ ИРИДИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Иридиевые покрытия имеют оловянно-белый цвет, температура плавления 2440°C, электропроводность в 3,3 раза, а теплопроводность в 5 раз ниже, чем серебряных. Иридиевые покрытия устойчивы в минеральных и органических кислотах, нашли применение для защиты от коррозии при высоких температурах (выше 800°C) таких металлов, как медь, никель, титан, молибден и их сплавы.

Иридиевые покрытия получают из сульфатного электролита (в г/л):

$\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5—15
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	25—50

Режим электролиза: температура электролита 20—60°C, $i_k = 0,1 \div 0,5$ А/дм², анод — из платины или иридия, $\eta_k = 30 \div 60\%$, $S_a:S_k = 2:1$. При этих условиях получают светлые и надежно сцепленные с основой блестящие покрытия. Выход по току с увеличением i_k падает. При $i_k = 0,1$ А/дм² $\eta_k = 60\%$, а при 0,3 А/дм² $\eta_k = 30\%$. Увеличение концентрации хлорида иридия и сульфатной кислоты способствует повышению рабочих плотностей тока и η_k .

Покрyтия иридием получают из электролита, содержащего аммониево-хлористый иридий (10—15 г/л) и H_2SO_4 (3—5 г/л). Режим электролиза: температура электролита 20°C, $i_k = 1 \div 2$ А/дм², $\eta_k = 5 \div 6\%$, аноды — из платины или иридия.

Для скоростного восстановления иридиевых покрытий толщиной > 1 мкм применяют бромидный электролит, содержащий бромид иридия (5—10 г/л) и бромистоводородную кислоту (40—45 г/л). Режим электролиза: температура электролита 70—75°C, $i_k = 0,15 \div 0,2$ А/дм², $\eta_k = 45\%$, скорость осаждения 1—2 мкм/ч, аноды — из платины. Покрытие получается серовато-белым матовым. При меньшем содержании бромида иридия в электролите и 75—80°C осадки становятся блестящими.

Сульфатный электролит ирирования готовят растворением иридия в сульфаминовой кислоте (50—100 г/л) при протекании переменного тока ($i_a = 20 \div 60$ А/дм²). Из этого раствора с помощью спирта выделяют сульфамат иридия в виде кристаллов. Такой электролит применяют в основном для покрытия коррозионно-стойкой стали с целью ее защиты при 600—700°C. При толщине покрытия 3—5 мкм потери по массе стали в 2—3 раза меньше, чем неирированной.

ПОКРyТИЯ ПЛАТИНОЙ И ЕЕ СПЛАВАМИ

Платину применяют для покрытия электрических контактов, для защиты серебра от потемнения и титановых анодов. Платиновые покрытия стойки в химически агрессивных средах и не окисляются при нагревании до 1100°C. Покрyтия платиной толщиной 2—20 мкм используют для покрытия деталей приборов, работающих при высокой температуре или в коррозионной среде. Тонкие покрытия толщиной до 0,5 мкм применяют для изготовления отражателей. Коэффициент отражения платины в видимой части спектра составляет 70%, а в инфракрасной — до 96%. По сравнению с палладием и родием платину значительно меньше используют в промышленности. Это обусловлено ее высокой стоимостью и дефицитностью, а также трудностью получения не пористых платиновых покрытий. В 1966 г. на мировом рынке платина была в 4,3 раза дороже золота (иридий в 5,8 раза, а осмий в 7,5 раз).

На платиновой основе получают гальванические сплавы, отличающиеся большой стойкостью в условиях механического и эрозийного износа и пригодные для покрытия электрических контактов особого назначения, например платина — родий, платина — палладий, платина — кобальт.

Катодное восстановление платины происходит как в кислой, так и в щелочной среде. Исходным продуктом для приготовления электролитов является хлорид платины PtCl_4 или хлороплатинат натрия.

Наиболее широко применяют сульфатный электролит, содержащий дис-динитродиаминоплатину (р- соль, 25—30 г/л) и сульфаминовую кислоту (100—120 г/л). Режим электролиза: температура электролита 60—95°C, $i_k = 2 \div 6$ А/дм², рН = 1,1, аноды — из платины, $S_a:S_k = 2:1$. Такие условия электролиза позволяют получать покрытия значительных толщин (2 мкм и более).

Восстановление платины на катоде начинается при $\varphi = 0,15$ В (н.в.э.). При сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений η_k увеличивается и при $\varphi = -0,5$ В достигает 30%.

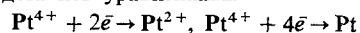
С повышением температуры электролита скорость осаждения растет и η_k увеличивается до 40%. Изменение концентрации сульфаминовой кислоты от 25 до 100 г/л при сохранении постоянного значения pH электролита не влияет на катодную поляризацию. Первичной реакцией в таком электролите является разряд ионов гидроксония с постепенным накоплением на поверхности его адсорбированных атомов водорода. Восстановление платины на катоде происходит преимущественно по водородному механизму.

Для получения тонких и блестящих покрытий применяют электролит (в г/л):

H_2PtCl_6	20–25
Na_2HPO_4	100–120
$(NH_4)_2HPO_4$	15–20

Режим электролиза: температура электролита 20–50°C, $i_k = 0,1 \div 0,5$ А/дм², $\eta_k = 60\%$. Аноды — из платины. С увеличением толщины покрытия блеск значительно уменьшается. Однако покрытия, получаемые из такого электролита, пористы (даже при толщине 15 мкм). Ведение электролиза при комнатной температуре и с отключением тока через каждые 20 мин ($i_k = 0,1 \div 0,2$ А/дм²) способствует получению менее пористых и плотных покрытий толщиной до 20 мкм. С повышением температуры η_k растет, но качество покрытия резко ухудшается. Повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току.

Процесс восстановления хлорплатината до металла на катоде можно представить уравнениями



При потенциалах $> 0,3$ В незначительный предельный ток обусловлен восстановлением Pt^{2+} . Следует отме-

тить, что восстановление хлорплатината протекает как на свободных от адсорбированного водорода участках, так и на заполненной водородом поверхности.

Платинирование титановых анодов ведут в электролите (в г/л):

Хлорид платины	7–8
Динатрийфосфат	90–100
Диаммонийфосфат	20–30
Хлорид аммония	20–25

Режим электролиза: температура электролита 70–80°C, $i_k = 0,5$ А/дм², $\eta_k = 20 \div 30\%$ при покачивании катодной штанги. Перед платинированием титан предварительно обрабатывают в парах или растворе соляной кислоты, травят в растворе фторида аммония и обезгаживают в среде водорода при 400–800°C в течение 0,5–1 ч.

Платинирование тантала производят с целью получения нерастворимых анодов, применяемых в агрессивных средах. Танталовые электроды сначала обрабатывают в 40%-ной фтористоводородной кислоте при 20–30°C и $i_a = 20$ А/дм² в течение 10 мин. Затем их сразу платинируют в том же электролите, что и титановые, только при $i_k = 2 \div 3$ А/дм² и термообрабатывают потом при 900°C в течение 1 ч.

Покрyтия сплавом платина — родий применяют для защиты молибдена и вольфрама от высокотемпературного окисления. Для этой цели используют электролит (в г/л):

Родий (в виде металла)	15–25
Платина (в виде металла)	10–12
Азотистый натрий	6–60

Режим электролиза: температура электролита 20–95°C, pH = 4 $\div$ 10, $i_k = 1 \div 12$ А/дм².

С повышением концентрации родия в электролите (рис. 109) при прочих равных условиях электролиза его содержание в сплаве возрастает от 25 до 75% (pH = 7, температура 65°C и $i_k = 1 \div 2$ А/дм²), выход по току падает от 18 до 7,5%, что объясняется более низким перенапряжением водорода на сплаве Pt — Rh, чем на платине.

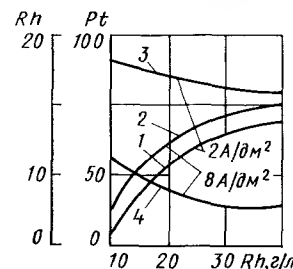


Рис. 109. Зависимость содержания родия в сплаве Pt — Rh от концентрации родия (в г/л) в электролите (1–2) и выхода по току (3, 4)

Восстановление платины и родия в таком электролите происходит путем разряда комплексных ионов $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$. При добавлении в электролит аммиака прочность родиевых комплексов возрастает в большей степени, чем платиновых, и количество родия в покрытиях снижается.

Зависимость выхода по току от pH электролита объясняется изменением перенапряжения водорода на катоде. С повышением концентрации азотистого натрия η_k снижается от 20 до 10% (при 60 г/л), что связано с восстановлением на катоде ионов NO_2^- . При увеличении i_k содержание родия в сплаве увеличивается, а η_k уменьшается; при повышении температуры — наоборот.

Гальванические покрытия сплавом Pt — Rh представляют собой твердые растворы родия в платине. Количество и глубина трещин возрастают с повышением содержания родия в сплаве. Микротвердость покрытий платина — родий 760–800 кгс/мм². Такие покрытия имеют удовлетворительное сцепление с основой из меди, никеля, стали, молибдена и вольфрама.

Сплав платина — кобальт. Покрyтия характеризуются высокой коэрцитивной силой и постоянными магнитными параметрами. Для получения таких покрытий применяют электролит (в г/л):

Сульфат кобальта	110–125
Сульфат магния	80–100

Кислота борная	30–40
Кислота гексахлорплатиновая	10–15

Режим электролиза: температура электролита 20–30°C, pH = 3,2, $i_k = 0,5 \div 0,8$ А/дм².

Состав сплава и его магнитные параметры зависят от концентрации ионов платины в электролите. Осадки с высоким содержанием платины, как правило, обладают более высокой коэрцитивной силой и более низкой остаточной намагниченностью. Сплав Pt — Co начинает восстанавливаться при –0,2 В, а при потенциале –0,6 В выход кобальта по току достигает 70%.

В неперемешиваемом электролите при больших потенциалах покрытия получают серыми матовыми с порошкообразным черным налетом, а при перемешивании — качественными светлыми и полублестящими. Повышение концентрации сульфата кобальта в электролите приводит к снижению предельного тока разряда комплексных ионов платины. Наиболее высокими магнитными параметрами обладают покрытия, полученные в интервале потенциалов от –450 до –500 мВ.

Процентное содержание кобальта в сплаве определяется его растворением в 5%-ном растворе серной кислоты, с последующим титрованием трилоном Б. Со стали и никеля платиновое покрытие удаляют погружением деталей в раствор (объемные доли в %):

HNO_3 (1,33)	50
HCl (1,19)	25
Вода	25

Раствор одноразового использования и склонен к растравлению основного металла. Платиновые покрытия можно удалить в электролите платинирования с применением серебряных или графитовых катодов. Регенерацию отработанных электролитов и извлечение платины из промывных вод уловителей производят путем пропускания сероводорода через слабоконцентрированную соляную кислоту. При прокаливании порошок сернистой платины восстанавливается до металла.

ПОКРЫТИЕ ЗОЛОТОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ

Золотое покрытие обладает рядом ценнейших свойств: высокой электропроводностью и теплопроводностью, значительной отражательной способностью и отличной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Цвет покрытий (золотисто-желтый — от матового до блестящего) не изменяется на воздухе со временем. Они хорошо паяются, эластичны и непористы при толщине > 10 мкм.

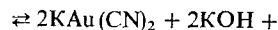
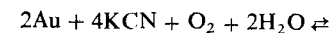
Твердость золотых покрытий колеблется в пределах 50–80 кгс/мм², а износостойкость их в 1,5 раза ниже, чем серебряных покрытий. Удельное электросопротивление составляет $2,19-2,45 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, а масса 19,2–19,3 г/см³.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Электролиты золочения подразделяются на цианидные и нецианидные. Цианидные электролиты бывают щелочными, нейтральными и кислыми. Обычно золото в цианидных электролитах вводят в виде комплекса $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (дицианоаурат). В щелочных и нейтральных электролитах золото находится в виде аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. В кислых электролитах при $\text{pH} \leq 3,0$ одновалентный комплекс цианида золота разлагается с образованием AuCN и $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Последний при таких значениях pH устойчив.

Щелочные цианидные электролиты. При измерении катодной поляризации золота в концентрированных электролитах, содержащих Au (34 г/л) и KCN (5–10 г/л) обнаруживаются пять отдельных участков (рис. 110). При разбавлении электролита значения предельных токов понижаются, что связано с увеличением степени диссоциации комплексных анионов и повышением концентрации свободных ионов золота. Уменьшение концентрации KCN влияет на скорость катодного процесса аналогично увеличению общей концентрации электролита.

Если проследить за ионизацией золотого анода в данном электролите:



то можно обнаружить, что растворение поляризованного анода зависит только от диффузии кислорода к его поверхности независимо от увеличения концентрации свободного цианида (до 70 г/л). Поэтому кроме количества кислорода, восстановленного на катоде, на снижение η_k влияет скорость растворения золотого анода.

Понижение η_k при переходе с IV на V участок поляризационной кривой сопровождается восстановлением на катоде водорода и изменением внешнего вида покрытия: на III участке оно плотное с золотистым отливом, а на

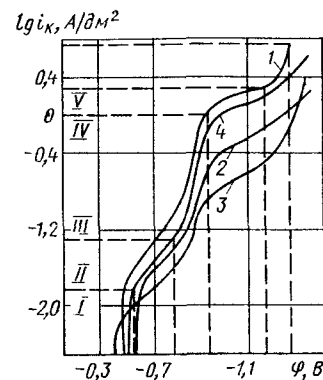


Рис. 110. Кривые катодной поляризации золота в цианидном электролите:

1 — 34 г/л Au, 10 г/л KCN, 34,5 г/л K_2CO_3 ; 2 — двукратное разбавление; 3 — пятикратное разбавление; 4 — 30 г/л Au, 4,3 г/л KCN и 30 г/л K_2CO_3 .

IV и V участках — коричневое и губчатое. С увеличением концентрации свободного цианида до 70 г/л (при содержании золота в электролите, равном 30 г/л) значение потенциала понижается на 0,19 В. Это свидетельствует о том, что при малой концентрации свободного цианида в прикатодном слое (в результате ионизации золота) значительно повышается концентрация комплексных ионов с меньшим координационным числом. Наряду с обычными щелочными цианидными

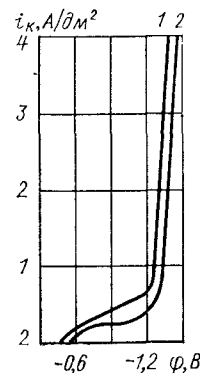


Рис. 111. Кривые катодной поляризации золота: 1 — без добавок; 2 — 0,7 г/л тиомочевины

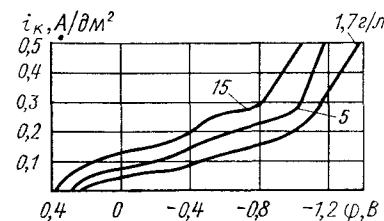


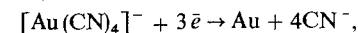
Рис. 112. Кривые катодной поляризации золота при различной концентрации $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

электролитами применяют электролиты для блестящего золочения.

Блестящие покрытия имеют более мелкозернистую структуру с явно выраженным поликристаллическим строением. Такие покрытия при постепенном их наращивании быстрее приобретают собственную структуру, чем обычные.

Наиболее известными блескообразователями для цианидных электролитов золочения являются тиомочевина, добавка серебра, оксид сурьмы, пропилендиамин и др. Блескообразователи способствуют сдвигу катодной поляризации в сторону отрицательных значений, не изменяя при этом равновесный потенциал осаждения золота (рис. 111). Тиомочевина способствует уменьшению предельного тока и значения потенциала осаждения золота.

Кислые цианистые электролиты. Катодная поляризация золота для кислого цианистого электролита находится в области более положительных потенциалов по сравнению с катодной поляризацией для одновалентного комплекса (рис. 112). Выделение золота из $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ протекает согласно реакции:



которая идет с большим перенапряжением, чем реакция катодного восстановления.

Нецианистые электролиты. Из нецианистых электролитов золочения наи-

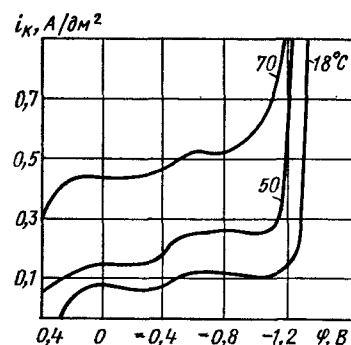


Рис. 113. Кривые катодной поляризации золота при различной температуре электролита

большее применение нашли цианидферратные и этилендиаминовые электролиты золочения. Катодная поляризация в таких электролитах (рис. 113) указывает на наличие двух предельных токов, соответствующих первым реакциям. При комнатной температуре восстановление $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ начинается при $\varphi = 0,2$ В, а в случае $t = 50 \div 70^\circ\text{C}$ при $\varphi = 0,4$ В. С повышением температуры растет скорость его восстановления вследствие увеличения скорости диффузии. Аналогично увеличение подъема первого участка поляризации (восстановление $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) происходит при увеличении его концентрации в растворе. Второй участок соответствует восстановлению $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

В большинстве случаев цианидферратные электролиты работают с нерастворимыми анодами. Но в электролитах с низким содержанием Au и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ растворение золота происходит со значительно большей поляризацией, чем, например в электролите, содержащем HAuCl_4 (50 г/л).

Помимо цианидферратного применяется этилендиаминовый электролит. Ввиду того, что этилендиамин на золотых анодах способен разлагаться, электролиз в таких растворах ведут на нерастворимых анодах (платина или платинированный титан).

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЗОЛОЧЕНИЯ

В табл. 38 указаны условия получения золотых покрытий.

Цианистые электролиты. Почти все цианистые электролиты используют при повышенных температурах (выше 30°C) и катодной плотности $0,1 - 0,2$ А/дм²; при больших значениях i_k необходимо перемешивание. Анодный процесс в таких электролитах (аноды золотые) зависит от концентрации свободного цианида и i_k . Так, при $\text{KCN} < 1\%$ и $i_k \geq 0,2$ А/дм² η_a составляет $\sim 2\%$, при низких i_a он равен $\sim 100\%$. Такая зависимость объясняется тем, что при малой плотности i_a в раствор поступает меньше ионов золота и они более интенсивно связываются в комплексы типа $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Дицианоаурат и цианид калия высокой чистоты или K_2CO_3 значительно активируют золотые аноды. Замена цианида калия цианидом натрия или введение в электролит $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ вместо $\text{KAu}(\text{CN})_2$ полностью пассивируют поверхность золотых анодов. Фосфорнокислые соли натрия, вводимые в нейтральные электролиты, способствуют равномерному растворению анодов и увеличению η_a до 100% .

Оптимальное количество золота в электролитах равно $2 - 10$ г/л и 60 г/л при осаждении покрытий большой толщины. Увеличение концентрации золота и температуры электролита позволяет вести электролиз при повышенной плотности i_k ($0,2 - 0,4$ А/дм²). Однако это приводит к излишним потерям золота.

Золотые аноды склонны к пассивированию, поэтому нередко применяют нерастворимые аноды. Идеально нерастворимые аноды из платины дороги. Угольные аноды, растворяясь, загрязняют электролит. Наиболее применимыми являются аноды из платинированного титана или стали 12Х18Н9Т. При работе с нерастворимыми анодами требуется частая

38. Составы электролитов и режимы электролиза

Состав электролита	Анод	Концентрация, г/л	Температура, $^\circ\text{C}$	i_k , А/дм ²	η_k , %	pH
Золото (металл) Лимонная кислота	Pt	8–16 80–100	45–50	3,0	95	3–3,5
Золото (металл) KCN (свободный)	Au	8–10 80–90	20	0,5	95–98	11–11,5
Золото (металл) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Na_2CO_3		8 48 60	60	1,0	95	10,5–11
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ Бикарбонат калия Фосфат калия	Сталь 12Х18Н9Т	5–10 15 5	70	1,0	95	—
Фульминат золота NaCN (свободный) Фосфат натрия	Au	20 7,5 30	60–70	1,0	95	10–11
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ KCN (свободный)		30 150	50–70	1–2	80	11–12
Au в виде сульфата Этилендиамин (20%-ный раствор) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		5 30–90 10 10	40	0,8	76	—
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ KCN (свободный)		15 15	60–70	0,2	95	11–11,5
$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Na_2CO_3	Pt	2–3 15 15	25	0,8	40	10
Золото (металл) KCN (свободный) Na_2HPO_4		6 8 5	25	0,5	90	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		8				
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ KCN (свободный)	Au	7–10 15–35	60–70	0,2–0,3	95–98	11–11,5
$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Na_2CO_3		50 200 50	70	2–4	90–95	—

Продолжение табл. 38

Состав электролита	Анод	Концентрация, г/л	Температура, °C	i_k , А/дм ²	η_k , %	pH
KAu(CN) ₂ KCN (свободный) NaHCO ₃ Na ₃ PO ₄	Au.	5 70 35 100	98	5–10	95	—
KAu(CN) ₂ KCN (свободный)		3–5 3–5	60–70	0,2–0,3	90	9–10
KAu(CN) ₂ (NH ₄) ₂ HPO ₄ K ₂ HPO ₄		100 500 500	70	0,9	80	5,2–5,8
KAu(CN) ₂ Цитрат натрия или лимонная кислота	Pt	8 70	20	1,0	—	3,6
HAuCl ₄ ·4H ₂ O K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O Na ₂ CO ₃ KCNS	Au	4 200 65 70	60	0,3	80	—
KAu(CN) ₂ Лимонная кислота	Pt	8 80	70	1,0	80	3–5

корректировка электролита растворимыми солями золота (дицианоауратом калия или золотохлористоводородной кислотой).

В табл. 38 приведено большое число электролитов золочения, однако многие из них не нашли широкого применения. Это связано с тем, что получение качественных покрытий при длительной работе электролита зависит от факторов, не всегда поддающихся регулированию или контролю. Так, при повышенных температурах допустимы большие плотности i_k , но при этом необходима усиленная вентиляция, потому что имеют место значительные потери электролита в вентиляционные каналы. Увеличение концентрации свободного цианида способствует лучшей растворимости золотых анодов и обеспечивает получение мелкозернистых покрытий, но при этом

повышается токсичность и карбонизация электролитов.

Покрyтия, полученные при 20°C и $i_k = 0,2$ А/дм², имеют светло-коричневый налет, легко удаляемый последующим глянцеванием или галтовкой. При 60–70°C и $i_k \leq 0,3$ А/дм² золотые покрyтия имеют золотисто-желтый оттенок, а при $i_k > 0,3$ А/дм² — коричневый.

Наилучшей твердостью (90 кгс/мм²) обладают покрyтия, восстановленные на катоде при $i_k = 0,2$ А/дм² и 20°C.

Большую износостойкость имеют покрyтия, полученные при $i_k = 0,1$ А/дм² и 20°C (рис. 114).

Для покрyтия деталей из меди и ее сплавов (по подслою серебра) применяют электролит (в г/л):

KAu(CN) ₂	3–5
KCN (свободный)	40–50
K ₂ CO ₃	20–60

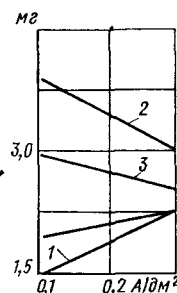


Рис. 114. Зависимость износостойкости золотого покрытия от плотности тока (обозначения см. рис. 110)

Режим электролиза: температура электролита 60–70°C, $S_a:S_k = 1:10$, $i_k = 0,3 \div 0,4$ А/дм². Золочение малогабаритных деталей в барабанах и колоколах ведут в электролите, содержащем KAu(CN)₂ (4,5–6 г/л) и KCN свободный (20–35 г/л). Режим электролиза: температура электролита 55–60°C, $i_k = 0,3$ А/дм², аноды — из золота, частота вращения барабана 15 об/мин. Выход по току η_k составляет 75–80%.

Кислые цианидные электролиты применяют при изготовлении печатных схем и деталей, состоящих из металла и керамики. Наиболее оптимальным является электролит, содержащий KAu(CN)₂ (8–10 г/л) и лимонную кислоту (800–100 г/л). Режим электролиза: температура 65–70°C, pH = 3,5 $\div$ 5,5, $i_k = 0,5 \div 1$ А/дм², аноды — из платины.

Наиболее широко применяемым цианидферратным электролитом является следующий (в г/л):

HAuCl ₄ ·4H ₂ O	40–50
K ₄ Fe(CN) ₆	150–200
Na ₂ CO ₃	50

Режим электролиза: температура электролита 60–70°C, $i_k = 2 \div 3$ А/дм², аноды — из золота. Такие условия электролиза применяют для получения покрытий большой толщины.

Для золочения деталей несложной формы применяют этилендиаминный электролит (в г/л):

Золото (металл)	3–6
Этилендиамин (20%-ный), мл/л	30–90
(NH ₄) ₂ SO ₄	10–15
Na ₂ SO ₄	10–15

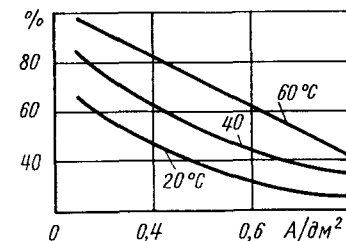


Рис. 115. Зависимость выхода по току от плотности тока и температуры

Режим электролиза: температура электролита 35–45°C, $i_k = 0,6 \div 0,8$ А/дм², аноды — из золота или стали 12Х18Н9Т, частота вращения барабана 30–40 об/мин.

С уменьшением концентрации золота в электролите (рис. 115) от 8 до 1,5 г/л η_k снижается от 76 до 17%. С уменьшением i_k и повышением температуры повышается η_k . Этилендиамин способствует улучшению внешнего вида и блеска, но снижает η_k . Оптимальная концентрация его в электролите 60–70 мл/л.

Во избежание разложения этилендиамина на нерастворимых анодах анодная плотность тока должна быть 0,5 А/дм². Скорость осаждения золота при таких условиях ~ 10 мкм/ч.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

С целью повышения механических или специальных свойств вместо золота применяют сплавы: Au — Cu, Au — Ag, Au — Co, Au — Bi, Au — Ag — Cu, Au — Sb и Au — Ni. Их восстановление ведут из цианистых и нецианистых электролитов.

Сплав золото — медь. Золото по сравнению с медью имеет преимущественное восстановление на катоде. Но если повысить температуру электролита, то вопреки правилам вначале происходит катодное восстановление меди, а затем золота. Обычно разряд меди в цианистых медных и медно-золотых ваннах

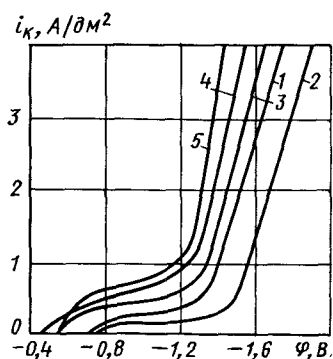


Рис. 116. Кривые катодной поляризации Cu, Au и сплава Au — Cu. Обозначения кривых даны в таблице:

№ кривой	Содержание, г/л	
	Cu	Au
1	15	—
2	—	1
3	15	4
4	45	2

происходит через комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$, а золото восстанавливается на катоде из комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, который устойчив в горячих и холодных растворах.

В цианистом электролите (рис. 116) существует область предельного тока (даже при низком содержании золота по сравнению с медью), где происходит катодное восстановление только чистого золота. При этом с увеличением содержания золота в растворе потенциал восстановления сплава Au — Cu приобретает большие положительные значения. С целью облегчения разряда ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ и снижения щелочности электролитов в раствор вводят однозамещенные фосфаты или тиомочевину.

Сплав золото — серебро. Из цианистых электролитов серебро осаждается при больших положительных потенциалах, чем золото. Отсюда следует, что для получения сплавов, богатых золотом, в электролите должно содержаться значительно больше золота, чем серебра. На рис. 117 представлены катодные поляризационные кривые серебра, золота и сплава Au — Ag из цианистых электролитов. При повышении i_k содержание золота в сплаве быстро возрастает, а затем стабилизируется. Добавка трилона Б способствует сдвигу катодной поляризации в область отрицательных значений потенциалов, а повышение температуры и уменьшение концентрации свободного цианида в электролите — увеличению значений потенциала сплавообразования. При перемешивании электролита значительно повышается предельный ток и увеличивается содержание серебра в сплаве.

Покрyтие сплавом золото — кобальт обладает повышенной износостойкостью и красивым внешним видом. Совместный разряд золота и кобальта

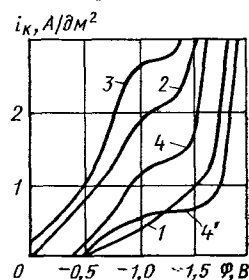


Рис. 117. Кривые катодной поляризации серебра, золота и сплава Au — Ag. Обозначения кривых см. таблицу (4' — без перемешивания):

№ кривой	Содержание, г/л	
	Ag	Au
1	0,5	—
2	—	1
3	1	0,5
4	10	1

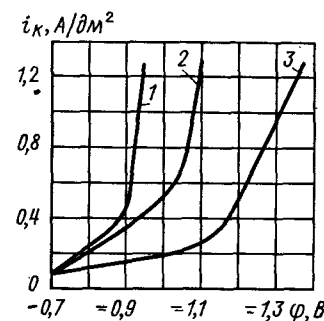


Рис. 118. Кривые катодной поляризации золота, кобальта и сплава Au — Co: 1 — 0,72 г/л Au, 3,12 г/л Co; 2 — 3,12 г/л Co; 3 — 0,72 г/л Au

(рис. 118) располагается в области более положительных потенциалов, чем восстановление отдельных металлов. При этом восстановление Au и Co в сплав происходит с деполаризацией. С увеличением концентрации ионов золота (Au:Co > 2) на катоде восстанавливается чистое золото.

С увеличением i_k увеличивается содержание кобальта в сплаве от 6 до 54% (при $i_k = 0,1$ и $0,5$ А/дм²), но изменяется η_k . Пирофосфат калия способствует уменьшению катодной поляризации и увеличению содержания золота в покрытии (от 82 до 92% соответственно при 30 и 200 г/л). Количество тока, идущее на восстановление водорода, значительно уменьшается (от 75 до 55%).

Покрyтия сплавом золото — серебро — медь нашли широкое применение в радиоэлектронике. Равновесный потенциал сплавообразования (рис. 119) имеет большее положительное значение, чем потенциалы восстановления золота и меди, и большее отрицательное, чем серебро из электролита, не содержащего свободного цианида. Первый предельный ток обусловлен восстановлением серебра и золота, а второй — восстановлением в сплав меди (при $i_k > 0,2$ А/дм²). При повышении концентрации свободного цианида

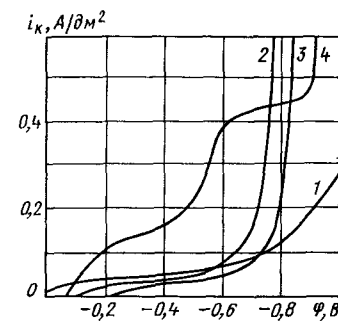


Рис. 119. Кривые катодной поляризации серебра, золота, меди и сплава Au — Ag — Cu в нейтральном цианистом электролите с перемешиванием ($t = 70^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$): 1 — 0,15 г/л Ag; 2 — 2,5 г/л Cu; 3 — 2,5 г/л Au; 4 — 2,5 г/л Au и 0,15 г/л Ag, 2,5 г/л Cu и 1,5 г/л KCN

потенциал меди становится отрицательным, что способствует резкому уменьшению содержания ее в сплаве, повышая содержание золота в покрытии. Отсутствие свободного цианида в электролите приводит к получению покрытий с большим содержанием меди (до 20% Cu). Даже незначительное количество свободного цианида (1—1,5 г/л) резко повышает содержание золота в сплаве и снижает содержание меди в нем (77% Au, 10% Ag и 13% Cu).

Изменение кислотности электролитов от 5,5 до 7,0 влияет на состав покрытия: содержание меди уменьшается от 28 до 15%, а содержание серебра остается в пределах 10%.

На рис. 120 приведены кривые катодной поляризации золота и сплава Au — Ag — Cu из щелочного цианистого электролита. Присутствие ионов серебра и меди способствует выделению золота в сплав со сверхполяризацией (серебро восстанавливается при $i_k = 0,05$ А/дм², а медь — при $i_k > 0,2$ А/дм²).

Сплав золото — сурьма. Кривые катодной поляризации сплава Au — Sb из саморегулирующегося цианистого электролита, содержащего в качестве

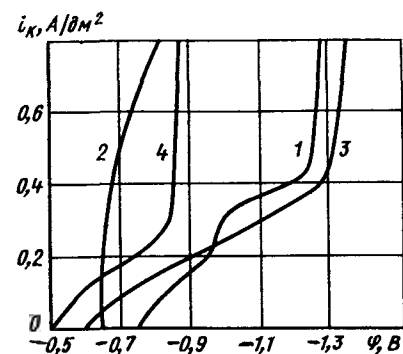


Рис. 120. Кривые катодной поляризации золота и сплава Au-Ag-Cu:

1 - 20°C; 2 - 70°C; 3 - с добавкой 0,4 г/л Ag и 8 г/л Cu при 20°C; 4 - то же, при 70°C

поставщика ионов сурьмы ее оксид Sb_2O_3 , представлена на рис. 121. С увеличением концентрации золота и свободного цианида в электролите кривая

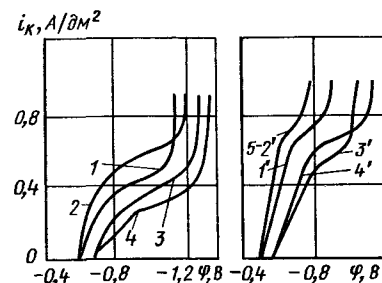


Рис. 121. Кривые катодной поляризации золота и сплава Au-Sb. Обозначения кривых см. таблицу (1' - 4' - при 60°C):

№ кривой	Содержание, г/л	
	Au	KCN
1	8	25
2		10
3	4	25
4		10
5	6,8	

поляризации смещается в область положительных значений, а первые предельные токи уменьшаются от 0,2 до 0,4 А/дм². При этом на катоде количество восстановленной сурьмы увеличивается, несмотря на то, что в электролите ее содержится 0,01-0,05 г/л (при избытке порошка Sb_2O_3). Это связано с тем, что потенциал сплавообразования становится большим отрицательным, и на катоде преимущественно восстанавливается сурьма.

Повышение температуры (от 20 до 70°C) и pH раствора способствует резкому увеличению содержания сурьмы в сплаве (от 1 до 5%).

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Покрyтия сплавом золото-медь имеют розовато-золотистый оттенок и обладают повышенными твердостью и износостойкостью. Они нашли применение как износостойкие и защитно-декоративные покрyтия. Для получения таких покрyтий используют электролиты (в г/л):

I. Au (в виде металла) 3-5
Cu (в виде металла) 3-9
KCN (свободный) 1-1,5

Режим электролиза: температура электролита 60-80°C, $i_k = 0,1 \div 0,2$ А/дм², pH = 7,5 ÷ 7,8, аноды - из платины.

II. $KAu(CN)_2$ 4-5
 $K_2Cu(CN)_3$ 8-10

Режим электролиза: температура электролита 70-75°C, $i_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм², аноды - из стали 12X18H9T, pH корректируют фосфорнокислым калием.

III. Au (в виде металла) 1-1,5
Cu (в виде металла) 4,5-6,0
KCN (свободный) 4,5-6,0

Режим электролиза: температура электролита 45-50°C, $i_k = 0,25 \div 0,5$ А/дм², $i_a = 1,5 \div 2,0$ А/дм², ано-

39. Зависимость твердости и износостойкости покрyтий сплавом золото-медь от их состава

Механические свойства покрyтия	Содержание золота в сплаве, массовые доли в %							
	100	94	88	80	73	63	56	50
Твердость, кгс/мм²	100	150	200	230	250	270	250	250
Износостойкость, % от износостойкости чистого золота	100	130	145	263	327	355	387	410

ды - из сплава Au-Cu (40-45% меди).

Из электролитов I и II получают покрyтия, содержащие 5-10% Cu, а из электролита III - покрyтия с 40-45% Cu. С увеличением концентрации меди в электролите на 1 г/л ее содержание в сплаве понижается на 3-4% при прочих равных условиях электролиза. Зависимость механических свойств покрyтия от состава сплава дана в табл. 39.

Покрyтия сплавом золото-медь, содержащие > 50% Cu, при испытании в 3%-ном растворе NaCl имеют следы коррозии в виде цветов побежалости, а при испытании в атмосфере, содержащей ~ 7 мг/л сероводорода, появляются темные пятна (сульфид меди).

Сплав золото-серебро. В отличие от сплавов Au-Cu электролитические покрyтия, как и металлургические, являются твердыми растворами. Добавки серебра вводят в электролиты золочения с целью получения твердых и износостойких покрyтий сплавом золото-серебро.

Для получения высококачественных покрyтий сплавом Au-Ag применяют следующие электролиты (в г/л):

$KAu(CN)_2$ 7-8
 $KAg(CN)_2$ 0,7-1,0
KCN (свободный) 100-150
Трилон Б 25-50

Режим электролиза: температура комнатная, $i_k = 0,2 \div 0,8$ А/дм², анод - из стали 12X18H9T; покрyтие содержит 10-12% Ag.

$KAu(CN)_2$ 16-40
 $KAg(CN)_2$ 0,1-4,0
KCN (свободный) 45-200

Режим электролиза: температура 50°C; $i_k = 0,2 \div 1,5$ А/дм², аноды - из золота, покрyтие содержит 1-1,5% Ag.

$KAu(CN)_2$ 5-7
 $KAg(CN)_2$ 0,5-0,7
KCN (свободный) 10-12

Режим электролиза: температура электролита 50-60°C; $i_k = 0,4 \div 0,5$ А/дм², аноды - из сплава (30% Ag), покрyтие содержит 25-35% Ag.

При увеличении плотности i_k и температуры содержание серебра в покрyтии падает, а твердость покрyтий уменьшается от 180 до 120 кгс/мм² (соответственно при $i_k = 0,3$ и 0,8-1,0 А/дм²). Чем больше концентрация трилона Б или свободного цианида

40. Свойства покрyтий Au и Au-Ag

Содержание золота в покрyтии, %	Твердость, кгс/мм²	Износостойкость, %	Удельное электросопротивление $\rho \cdot 10^{-4}$ Ом·м	Переходное сопротивление (в Ом) при 50 мА и нагрузке, гс	
				20	50
100	90	100	0,032	0,0016	0,0015
95	140	300	0,050	0,0033	0,0021
90	150	400	0,080		
				0,0035	0,0022
85	160	450	0,089		
70	180		0,110	0,0037	0,0023
65	185	500	0,115	0,0038	0,0025
60	190				

в электролите, тем выше износостойкость покрытий сплавом Au — Ag.

В табл. 40 приведены некоторые свойства золота и сплавов.

Сплавы золота с металлами подгруппы железа. Обычно применяют покрытия сплавами золото — никель, золото — кобальт и золото — железо. Для катодного восстановления сплавов Au — Ni используют следующие электролиты (в г/л):

KAu(CN) ₂	2,5—3,5
NiSO ₄ ·7H ₂ O	3—3,5
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,2—0,3
Лимонная кислота	80—100

Режим электролиза: температура электролита 20—50°C, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², анод — из платины, скорость восстановления 3—6 мкм/ч; покрытие содержит 3—5% Ni и 1—3% Zn.

KAu(CN) ₂	4
NiSO ₄ ·7H ₂ O	1
Триэтилентетрамин	10

Режим электролиза: pH = 3 ÷ 4, температура 40—50°C, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², аноды — из золота; покрытие содержит ~ 10—12% Ni.

KAu(CN) ₂	4,5—5,5
Никель — аммоний сернокислый	10—12
Триполифосфат калия	45—50
Лимонная кислота	17—20

Режим электролиза: температура электролита 40—45°, $i_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², аноды — из платинированного титана.

Покрытия золото — кобальт осаждают в основном из электролита (в г/л):

KAu(CN) ₂	3—5
Со (глюконат)	1—2
H ₃ BO ₃	30—35
Этилендиамин	2—3
Диэтилентриамин	3—5

Режим электролиза: pH = 4,5; температура электролита 55—60°C, $i_k = 1,5 \div 2$ А/дм², аноды — из платины, покрытие содержит 10—15% Со.

Наряду с этим составом применяют

пирофосфатный электролит, содержащий (в г/л):

KAu(CN) ₂	1—4
K ₄ Co(P ₂ O ₇) ₂	1—4
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	100
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	50

Режим электролиза: температура электролита 45—50°C, $i_k = 0,5$ А/дм², pH = 7 ÷ 8, аноды — из платины.

При суммарной концентрации металлов в электролите менее 4 г/л на катоде получают светлые и эластичные покрытия, а при большей концентрации — темные и напряженные. При соотношении Au:Со > 2 покрытия состоят почти из чистого золота, а при меньших значениях в сплаве содержится 10—40% Со. Изменение катодной плотности от 0,1 до 0,5 А/дм² резко повышает содержание кобальта в сплаве (от 6 до 50%), но не влияет на η_k . С повышением температуры содержание золота в сплаве увеличивается от 75 до 85%, а выход по току — от 17 до 27%. Пирофосфат калия и этилендиамин увеличивают вы-

41. Физико-механические свойства покрытий сплавами Au — Ni и Au — Со

Содержание золота в сплаве, %	Твердость покрытия, кгс/мм ²	Износостойкость, %	Удельное электросопротивление $\rho \cdot 10^4$, Ом·м	Переходное сопротивление (в Ом) при 50 МА и нагрузке, гс	
				20	50
Сплав золото — кобальт					
100	105	1	0,034	0,0040	0,0030
95	290	10	1,140	0,0062	0,0040
90	300	15	1,15	0,013	0,0075
85					
Сплав золото — никель					
95	200	7	0,150	0,0050	0,0040
90	220	10	0,22	0,0067	0,0020
85	250		0,40	0,010	0,0040

ход по току от 30 до 45% и повышают содержание золота в покрытии (при прочих равных условиях электролиза). Основные свойства сплавов золото — никель и золото — кобальт приведены в табл. 41.

Сплав золото — сурьма применяют в радиоэлектронике для покрытия контактов, а также в медицинской промышленности для покрытия различного инструмента. Покрытия Au — Sb наносят из электролита (в г/л):

KAu(CN) ₂	4,5—5,5
KCN (свободный)	10—15
K ₂ CO ₃	15—20
Тартрат сурьмы	0,25—0,45

Режим электролиза: температура электролита 20—30°C, $i_k = 0,15 \div 0,3$ А/дм²; аноды комбинированные из золота и стали 12Х18Н9Т.

При перемешивании электролита увеличивается количество сурьмы в сплаве от 1,5 до 4%. Блеск осадков Au — Sb сохраняется при содержании в них сурьмы < 5%. Увеличение количества ионов золота способствует получению блестящих покрытий с меньшим содержанием сурьмы и повышает значения i_k . Твердость осадков Au — Sb в 2—3 раза выше, а износ в 3—5 раз

меньше (при 4—5% Sb), чем золотых покрытий.

Нашел применение и саморегулирующийся электролит, обеспечивающий получение покрытий сплавом Au — Sb строго определенного состава и свойств (в г/л):

KAu(CN) ₂	4—7
KCN (свободный)	50—60
K ₂ CO ₃	до 60
Sb ₂ O ₃ (порошок)	5—10

Рис. 123. Микроструктура покрытия сплавом Au — Ag — Cu из щелочного цианидного электролита при 20°C и $i_k = 0,25$ А/дм² ($\times 10\,000$)

Рис. 124. Микроструктура покрытия сплавом Au — Sb из цианидного электролита при 20°C и $i_k = 0,3$ А/дм² ($\times 10\,000$)

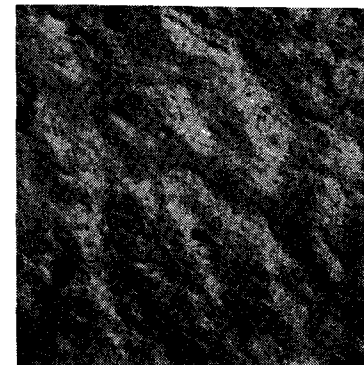
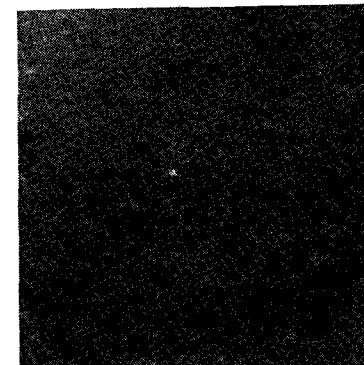
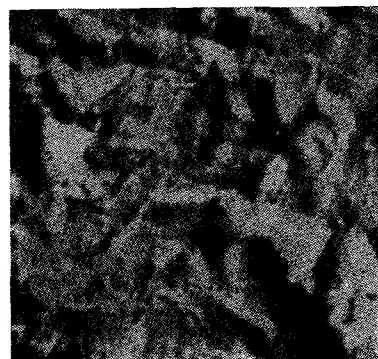


Рис. 122. Микроструктура золотого покрытия из цианистого щелочного электролита при 70°C и $i_k = 0,2$ А/дм² ($\times 10\,000$)



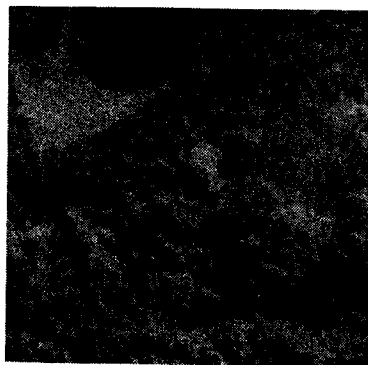
Режим электролиза: температура электролита $50-60^{\circ}\text{C}$, $i_k = 0,2 \div \div 0,3 \text{ А/дм}^2$, аноды — из золота. При этом в электролите в растворенном виде содержится $0,05 \text{ г/л}$ сурьмы, а в покрытии — $0,5\%$. Микротвердость покрытий составляет $120-150 \text{ кгс/мм}^2$, а износостойкость и удельное электросопротивление в $2-3$ раза выше, чем золотых.

Приготовление саморегулирующегося электролита сводится к тому, что в обычный цианидный электролит золочения вводят в избытке порошок оксида сурьмы в перфорированном винипластовом приспособлении, выложенном изнутри тканью «хлорин». Если необходимо получить покрытие с высоким содержанием золота, то из ванны достаточно удалить приспособление с порошком Sb_2O_3 .

Сплав золото — серебро — медь наносят на детали, работающие на трение или запрессовываемые в различные пластмассы. Катодное восстановление сплава ведут из электролита, содержащего (в г/л):

$\text{KAu}(\text{CN})_2$	4-7
$\text{KAg}(\text{CN})_2$	0,1-0,5
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$	2,5-4

Рис. 125. Микроструктура покрытия сплавом Au — Ag из цианидного электролита при 20°C и $i_k = 0,2 \text{ А/дм}^2$ ($\times 10\,000$)

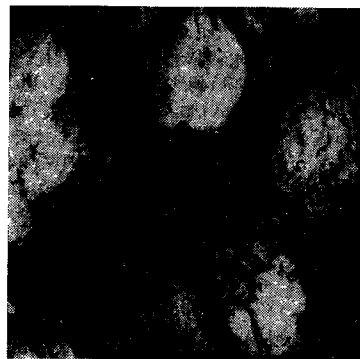


KCN (свободный)	50-70
K_2CO_3	до 60

Режим электролиза: температура электролита $15-25^{\circ}\text{C}$, $i_k = 0,2 \div \div 0,3 \text{ А/дм}^2$, аноды — из золота. При этом покрытия содержат $97-98\%$ Au, $1,5-2\%$ Ag и $0,5-1\%$ Cu, имеют твердость $120-140 \text{ кгс/мм}^2$, износостойкость их в $2-3$ раза больше, чем чистого золота, а удельное и переходное электрическое сопротивление почти такое же.

Рис. 126. Микроструктура покрытия сплавом Au — Ni из цианидоцитратного электролита при 40°C и $i_k = 0,7 \text{ А/дм}^2$ ($\times 10\,000$)

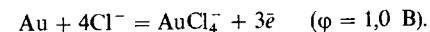
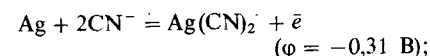
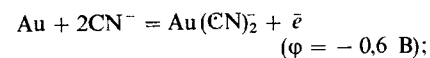
Рис. 127. Микроструктура покрытия сплавом Au — Fe из цианидоцитратного электролита при 45°C и $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$ ($\times 10\,000$)



При увеличении соотношения Cu:Ag в электролите содержание золота в покрытии уменьшается, а содержание серебра и меди увеличивается. Максимум содержания золота в сплаве соответствует концентрации KCN, равной 50 г/л . При меньшей концентрации свободного цианида и повышенной температуре увеличивается содержание меди, а при большей концентрации — содержание серебра ($\eta_k = 94 \div 95\%$). Максимум твердости (150 кгс/мм^2) покрытий соответствует $i_k = 0,3 \text{ А/дм}^2$. При этом покрытия содержат $97,5\%$ Au, $1,8\%$ Ag и $0,7\%$ Cu. Микроструктура покрытий золотом и его сплавами представлена на рис. 122-127.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТХОДОВ ЗОЛОТА

Золото во многих растворах имеет положительное значение потенциала, но в цианистых электролитах потенциал золота (отрицательный) становится больше, чем у серебра.



Это свойство золота используется в большинстве случаев для снятия некачественных покрытий с деталей из меди, никеля и их сплавов. Раствор содержит NaCN (120 г/л) и H_2O_2 (35 мл/л), температура раствора комнатная. Перекись водорода добавляют в раствор малыми порциями непосредственно перед снятием покрытия.

Со стали и латуни золото снимают в растворе (в г/л):

Цианидферрат	50
Цианид калия	20
Карбонат калия	10
Калий кислый фосфорнокислый	до pH = 9

Режим снятия: температура раствора $45-50^{\circ}\text{C}$, напряжение $2,5-3 \text{ В}$, ка-

тод — из платинированного титана или золота. Из цианистых растворов (после снятия некачественного покрытия) или отработанных электролитов золото восстанавливают на катоде (условия те же, что и при золочении) или выделяют с помощью цинкового или алюминиевого порошка. Выпавший осадок обрабатывают соляной кислотой для перевода в раствор цинка, а затем азотной кислотой для удаления примесей серебра и меди. Промытый осадок используют в виде возвратных отходов.

Золотые покрытия, снятые в царской водке, упаривают и разбавляют водой. Затем в раствор добавляют железный купорос, подкисленный HCl , до тех пор, пока не выпадает осадок золота в виде темного порошка. Этот порошок применяют для приготовления хлорного золота.

Золото из окончательно отработанного электролита осаждают следующим образом. В электролит добавляют NaOH (до 10% -ной концентрации), подогревают до $50-60^{\circ}\text{C}$ и восстановление золота ведут контактным путем, постепенно вводя в раствор полосы алюминия (толщина полосы $\leq 1 \text{ мм}$). Окончание восстановления проверяют по сохранению блестящей поверхности алюминия. Затем осадок сплавляют с бурой. При таком способе регенерации безвозвратные потери составляют $0,012-0,022\%$ от общего расхода золота.

Покрyтия сплавом золото — медь снимают без повреждения основы (латунь и бронза) посредством анодного растворения в H_2SO_4 ($1,84$). В качестве катода применяют свинец. При толщине покрытия $3-5 \text{ мкм}$ процесс снятия заканчивается за $15-20$ мин ($i_a = 3 \div 5 \text{ А/дм}^2$). Конец снятия сплава определяется по скачку напряжения от 4 до 12 В . Этот способ можно применять и для снятия чистого золота.

Некачественные покрытия сплавом Au — Ag — Cu снимают в том же сос-

таве электролита, в котором осаждают это покрытие на серийные детали. Для этого в колокол объемом 5–7 л загружают детали из расчета 25–30 дм² и процесс ведут без тока при вращении колокола. Скорость снятия покрытия ~ 3 мкм/ч.

Содержание золота в первом сборнике-улавливателе золотых электролитов должно быть равно 0,5 г/л, во втором < 0,1 г/л, в третьем допустимы следы. Содержимое первого сборника используют для корректировки электролита золочения, а содержимое остальных сборников упаривают до сухого остатка.

Потери золота, как и других металлов, при нанесении покрытий на детали можно разделить на возвратные и безвозвратные. К безвозвратным относят те, которые связаны с приготовлением электролитов золочения и их эксплуатацией, а также при регенерации золота из отработанных электролитов и др.

К возвратным отходам золота относят, например, детали с некачественным золотом или полудой, золото в виде металла и крошки с катодных шариков, порошка или солей из отработанных электролитов, кусочки золота от анодов и т. д. Возвратные отходы планируются каждому предприятию в зависимости от его специфики.

Для регенерации золота из отработанных электролитов применяют ионообменную жидкостную экстракцию.

В качестве экстрагента используют триалкиламин в виде 0,2 М раствора в керосине. Раствор экстрагента — более легкая фаза, не смешивающаяся с водной фазой (электролитом). При перемешивании электролита и экстрагента золото полностью экстрагируется в органическую фазу. Имеющиеся в электролите другие металлы в органическую фазу, как правило, не переходят. Таким образом, золото не только извлекается в экстрагент, но одновременно очищается от примесей.

Экстракция золота, промывка экстрагента и рекстракция осуществляются в одном десятикамерном экстракторе типа «смеситель-отстойник». Движение водной и органической фаз происходит многоступенчатым противотоком. Обе фазы смешиваются в камере смешения при вращении мешалок турбинного типа. Отстаивание (разделение) фаз осуществляется в камерах отстаивания.

Насыщенный золотом экстрагент подвергается дополнительной промывке от примесей 10%-ным раствором серной кислоты при соотношении объемов водной и органической фаз, равном 7:1. Из насыщенного экстрагента золото переводят в раствор цианистого калия (30–40 г/л). Этот метод применяют для регенерации золота из отработанных электролитов и промывных вод. Он позволяет практически полностью использовать золото в производстве.

ПОКРЫТИЯ СВИНЦОМ

Свинцовые покрытия применяют для защиты металлических изделий от воздействия серной кислоты, сернистых газов и других сернистых соединений. При взаимодействии свинцовых покрытий с серной кислотой или ее солями на поверхности деталей образуется пленка сернокислого свинца, которая защищает металл от дальнейшего разрушения. Другие кислоты (органические и неорганические) реагируют со свинцовыми покрытиями, а в присутствии щелочей покрытия разрушаются.

На воздухе окисляется только поверхность покрытий (без проникновения вглубь). В дистиллированной воде они ведут себя хуже, чем в технической, что объясняется образованием пленки из углекислого свинца за счет растворенной в воде углекислоты. Механическая прочность освинцованных железных изделий значительно выше свинцовых, так как свинец мягче железа.

Свинцеванию подвергают изделия из стали, чугуна, меди, алюминия и их сплавов. В целях надежной защиты деталей от коррозии применяют непористые свинцовые покрытия толщиной 70–150 мкм. Чаще свинец используют в сплавах с другими металлами. Так, например, сплавы свинца с оловом или висмутом применяют для улучшения паяемости; с медью и оловом — для покрытия вкладышей, работающих на трение; с серебром — для улучшения износостойкости; с золотом — для при-

дания своеобразных декоративных оттенков; с иридием или таллием — для повышения допустимых давлений и скоростей скольжения и т. д.

Составы электролитов и режимы свинцевания. Для получения свинцовых покрытий большой толщины применяют триполифосфатный электролит (в г/л):

Na ₅ P ₃ O ₇	100–150
Pb (в виде металла)	15–20
Трилон Б	30–40
Желатина	0,1–0,3

Режим электролиза: температура электролита 50–60°C, $i_k = 0,5 \div 0,8$ А/дм², $i_a = 0,15$ А/дм², аноды — из свинца; $\eta_k = 70 \div 100\%$. Покрытия получают светлыми и с мелкокристаллической структурой любой толщины.

С увеличением температуры электролита предельный ток снижается, а равновесный потенциал катода несколько сдвигается в сторону положительных значений (рис. 128). При введении в электролит трилона Б и желатины и прочих равных условиях кривая катодной поляризации сдвигается в сторону отрицательных значений. Сдерживающим фактором в общем электрохимическом процессе свинцевания с использованием полифосфатного электролита является анодный процесс, так как происходит значительная пассивация, что приводит к частой механической очистке поверхности анода от пассивной пленки или удалению ее в растворах азотной кислоты.

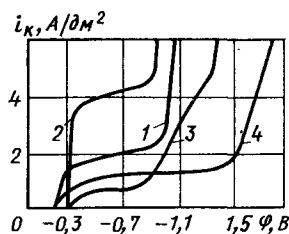


Рис. 128. Кривые катодной поляризации свинца:

1 — 40°C; 2 — 60°C; 3 — с добавкой трилона Б-30 и 60°C; 4 — с добавкой трилона Б-30 и 0,3 г/л желатины

Наряду с приведенным составом применяют борфтористоводородный электролит (в г/л):

2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	200–250
HF	50–60
H ₃ BO ₃	20–25
Клей столярный	0,2

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, $i_k = 1,0 \div 1,5$ А/дм², аноды — из свинца. Из такого электролита получают непористые покрытия толщиной > 100 мкм. При повышении концентрации H₃BO₃ увеличивается стабильность электролита и исключается возможность образования шлама из фтористого свинца.

Для свинцевания применяют и сульфаматный электролит (в г/л):

Сульфамат свинца	50–150
Сульфаминовая кислота (свободная)	50–100
Клей столярный	1–1,5

Режим электролиза: температура электролита 15–25°C, pH = 1 ÷ 1,5, $i_k = 1,5 \div 2$ А/дм², аноды — из свинца; необходимо перемешивание электролита. Стальные детали перед свинцеванием в таком электролите следует меднить или никелировать.

Независимо от состава электролита свинцовые аноды не должны содержать сурьму, медь, серебро. Последние вызывают шероховатость покрытия. Незначительное содержание Bi, Sn и Zn не оказывает влияния на качество свинцовых осадков.

Удаление свинцовых покрытий. Свинец, как и олово, растворим в кислотах и щелочах. Покрытия со стальных, медных и латунных деталей удаляют в следующем растворе (объемные доли в %):

Ледяная уксусная кислота	0,24
Перекись водорода (30%-ный раствор)	0,04
Вода	0,72

Температура раствора комнатная. При этом скорость растворения свинцовых покрытий ~ 200 мкм/ч. Сталь при снятии свинца несколько разъедается.

Для удаления серебра с серебряных вкладышей подшипников используют раствор, состоящий из ледяной уксусной кислоты (95%) и перекиси водорода (5%). Температура раствора 15–25°C. При добавлении воды происходит растравливание стальной основы подшипников.

Для анодного растворения свинца на стальных деталях используют раствор NaOH (50–60 г/л). Температура раствора 20–80°C, напряжение 2–4 В, катоды — из стали. Для увеличения скорости растворения свинца в раствор вводят соль Рошеля (40–50 г/л).

Свинец и его сплавы имеют низкую температуру плавления, поэтому их можно удалять посредством нагрева деталей до расплавления покрытий. Аналогично оловянным покрытиям их удаляют в расплавленной щелочи.

покрытия сплавами на основе свинца

Сплав свинец — индий. Покрытия Pb — In применяют для улучшения антифрикционных свойств вкладышей подшипников, работающих в условиях повышенных давлений и скоростей скольжения. Гальванические покрытия являются более однородными по всей толщине слоя, чем термодиффузионные.

Для покрытия деталей сплавами Pb — In наиболее широко используют борфтористоводородный электролит. Перхлоратный и этилендиаминовый

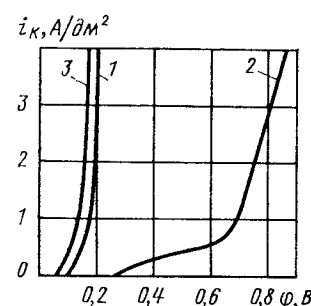


Рис. 129. Кривые катодной поляризации выделения Pb (1), In (2) и сплава Pb — In (3): 1 — 150 г/л Pb; 2 — 20 г/л In; 3 — 150 г/л Pb и 20 г/л In (10 г/л HBF₄ и 1,5 г/л клея)

электролиты применяют реже из-за высокой стоимости органических соединений и возможности возникновения взрывных реакций.

В борфтористоводородном электролите разряд ионов свинца протекает с небольшой поляризацией (рис. 129), а ионов индия — со значительной поляризацией. Поляризационные кривые совместного выделения Pb и In указывают на значительную деполаризацию разряда ионов индия при образовании твердых растворов сплава Pb — In.

С увеличением отношения индия к свинцу в электролите повышается содержание индия в покрытии, а с увеличением i_k оно снижается (рис. 130). При повышении концентрации свободной борфтористоводородной кислоты от 10 до 40 г/л уменьшается содержание индия в сплаве (примерно на 15%), что объясняется возрастанием поляризации разряда ионов индия с увеличением концентрации HBF₄.

Наиболее оптимальным является следующий состав электролита (в г/л): Pb (в виде металла) 80–100
In (в виде металла) 20–25
HBF₄ (свободная) 10–20

Режим электролиза: температура электролита 15–45°C, $i_k = 1 \div 3$ А/дм², аноды — из свинца. Из такого электролита получают светлые покрытия с содержанием индия в

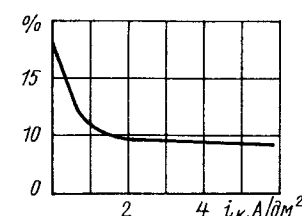


Рис. 130. Зависимость содержания индия в сплаве Pb — In от плотности тока

сплаве, равным 10–12%. Покрытия Pb — In имеют микротвердость порядка 2,5–3 кгс/мм². При приготовлении электролита углекислый свинец или свинцовый глет растворяют в HBF₄. Затем в этом растворе анодно растворяют индий при $i_a = 5$ А/дм² (катод — из платинированного титана).

Свинцово-индиевые покрытия восстанавливают на катоде из сульфаматного электролита состава (г/л):

Pb(SO ₃ NH ₂) ₂	20–30
In(SO ₃ NH ₂) ₃	175–200
Желатина	0,3–0,5

Режим электролиза: температура комнатная, $i_k = 0,2 \div 0,3$ А/дм². Покрытия содержат 5–8% In и имеют надежное сцепление с основой.

Сплав свинец — таллий. Покрытия Pb — Tl нашли применение в качестве нерастворимых анодов, работающих в кислых электролитах. Добавка таллия способствует увеличению температуры плавления свинца. Сплав Pb — Tl применяют как антифрикционное покрытие.

Сплав Pb — Tl восстанавливают из борфтористоводородного электролита, содержащего (в г/л):

Свинец	60–65
Таллий	55–60
Кислота борфтористоводородная	500–530
Алоии	5

Режим электролиза: температура комнатная, $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм², анод — из сплава Pb — Tl (45–50% Tl). При этом получают светлые покрытия, содержащие 20–30% Pb и 70–80% Tl.

ОКИСНЫЕ ПОКРЫТИЯ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ОКИСНЫХ ПОКРЫТИЙ

Оксидные покрытия применяют для защиты деталей от коррозии и истирания; для декоративной отделки полированных или окрашенных поверхностей; в качестве грунта для лакокрасочных покрытий и других органических пленок; как подслоя для электролитических покрытий; для специальных целей, связанных с особыми свойствами (электрическая и тепловая изоляция, большая пористость и высокая степень адсорбции и др.). Оксидные электроизоляционные покрытия, получаемые из сернокислых электролитов, обладают значительной износостойкостью (особенно при отрицательной температуре). Обычно наносят их на алюминиевые сплавы, содержащие более 5% тяжелых металлов.

Из хромовокислых электролитов оксидные пленки наносят на клепаные конструкции или детали с соединениями внахлестку и углублениями. Такие покрытия не обладают высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью и применяются для защиты алюминиевых легких сплавов. Анодизационные покрытия из щавелевокислых электролитов наносят на проволоку и тонкую ленту. Они обладают большой пластичностью, толщина их 60 мкм. Оксидное твердое покрытие применяют для деталей, работающих на трение, а эмаль-покрытие для обеспечения красивого внешнего вида и коррозионной стой-

кости деталей, изготовленных из деформируемых сплавов типа АВ, АМЦ, АМг и др.

Защитно-декоративное анодизационное покрытие может быть бесцветным или серым в зависимости от химического состава обрабатываемого сплава. Покрытие характеризуется хорошими защитными свойствами, окрашивается органическими красителями в различные цвета и используется в качестве грунта для лакокрасочных покрытий.

Цвет износостойкого (глубокого) покрытия изменяется от темно-серого до черного. Покрытие характеризуется высокой стойкостью к истиранию, особенно после пропитки его смазочными маслами. Рекомендуемая толщина 50–60 мкм. Твердость покрытия зависит от режима анодирования и состава покрываемого сплава. Так, на чистом алюминии твердость пленки составляет 1000 кгс/мм², на техническом алюминии ~ 600 кгс/мм², на алюминиевых сплавах ~ 195–385 кгс/мм².

Цвет электроизоляционного покрытия изменяется от серого до темно-серого. Толщина покрытия 15–120 мкм. Оно характеризуется хрупкостью, высоким электрическим сопротивлением. Для сплавов АМг, АМц и АД1 при толщине пленки 60–100 мкм пробивное напряжение составляет 350–600 В, а для сплавов Д16 и В95 (при толщине покрытия 40–60 мкм) — 300–400 В.

Эмаль-покрытия в зависимости от состава электролита могут быть деко-

ративными, защитными и износостойкими. Микротвердость их равна 150–200 кгс/мм² при толщине 5–7 мкм и 650–700 кгс/мм² при толщине 10–14 мкм.

Цвет анодизационно-оксидированного и хромированного покрытия изменяется от светло-зеленого до желто-зеленого. Цвет окрашенного покрытия соответствует цвету красителя или эталона. На плакированном материале оттенок не нормируется. После промасливания покрытие блестящее.

На покрытии допускаются разнотонность цвета на деталях с нарушенным плакировочным слоем; рисунок мрамора, являющийся результатом выявления структуры металла; темные полосы и пятна в направлении проката, в местах сварки, притирки, наклепа, в местах отсутствия плакировочного слоя.

При анодировании размеры деталей увеличиваются примерно на 0,15 толщины покрытия (на сторону). Качество анодизационного покрытия повышается с улучшением чистоты обработки поверхности деталей. Отражательная способность полированного и анодированного алюминия (его сплавов) уменьшается в следующем порядке: А99, А97, А7, АД1, АМг1, АД31. Детали с твердыми анодизационными покрытиями можно подвергать механической обработке. При температуре выше 100°C или деформациях анодизационные покрытия склонны к растрескиванию. Для деталей из сплавов, содержащих более 5% меди, не рекомендуется применять твердые анодные покрытия или покрытия из хромовокислого электролита. На детали из сплавов, содержащих более 3% меди, наносить эмаль-покрытие не рекомендуется.

При электроизоляционном анодировании следует применять щавелевокислый электролит с последующим нанесением специальных лаков. При сернокислом анодировании шероховатость поверхности значительно уве-

личивается (при остальных — в меньшей степени). Диаметр деталей после нанесения эмаль-покрытия увеличивается примерно на 0,01 мм.

Обозначение шифров оксидных покрытий: оксидное электроизоляционное наполнение в хроматном растворе — Ан. Окс. хр; оксидное твердое — Ан. Окс. тв; оксидное, наполненное в растворе красного красителя — Ан. Окс. красный; оксидное эмаль-покрытие — Ан. Окс. эмт.

Все оксидные покрытия с лакокрасочными покрытиями можно применять при любых условиях эксплуатации.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ
АНОДИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

При прохождении тока через электролит продукты реакции на аноде могут растворяться до насыщения раствора; продукты реакции, не растворяясь в электролите, образуют на аноде прочно-сцепленное электроизоляционное оксидное покрытие (рост покрытия продолжается до тех пор, пока сопротивление его не будет препятствовать прохождению тока до анода); продукты реакции могут частично растворяться в электролите и образовывать оксидное покрытие, которое в сухом состоянии препятствует прохождению тока через анод.

Все анодные покрытия на алюминии или его сплавах в той или иной степени пористые: поры, образующиеся в покрытии, большие, поэтому поступление электрического тока к аноду в процессе оксидирования происходит постоянно. Рост анодной пленки продолжается до тех пор, пока скорость ее образования превышает скорость ее растворения.

Максимальная толщина оксидного покрытия изменяется в зависимости от состава электролита и условий электролиза, особенно от температуры, влияющей на скорость растворения. Зависимость изменения толщины анодизационного покрытия и толщины

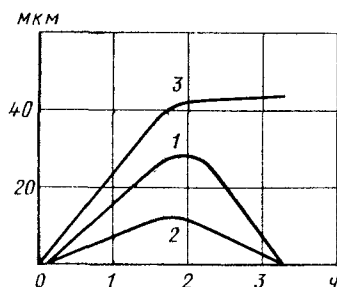


Рис. 131. Изменение толщины металла (1 и 2) и толщины покрытия (3) при анодировании в сернокислом электролите ($i_a = 15 \text{ А/дм}^2$, $t = 20^\circ\text{C}$)

основы от времени электролиза представлена на рис. 131.

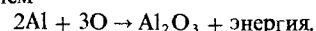
Анодные пленки из хромовокислых электролитов содержат помимо Al_2O_3 до 0,5% Cr. В покрытиях из сернокислых и щавелевокислых электролитов помимо оксида алюминия содержится (в массовых долях) 15% воды, 14% SO_3 и 3% COOH (содержание воды соответствует формуле $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$). По результатам исследований строения окисное электроизоляционное покрытие в основном состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом вода в окисном покрытии химически не связана, за исключением верхних слоев покрытия, где она находится в виде $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Анодизационное покрытие состоит из двух слоев: пористого толстого внешнего слоя и тонкого слоя внутреннего, который является плотным и электроизоляционным. Последний называют барьерным или диэлектрическим слоем, составляющим 0,5–2% общей толщины пленки. Этот слой образуется в начале анодирования при высоком напряжении, и его толщина изменяется прямо пропорционально рабочему напряжению и обратно пропорционально растворимости оксида в данном электролите. Средняя толщина диэлектрического слоя анодных пленок равна 0,03–0,05 мкм. Верхний слой оксидной пленки имеет микропористую структуру.

42. Число пор в окисных покрытиях

Компонент	Электролит		Напряжение, В	Число пор на $6,29 \text{ см}^2$, $n \cdot 10^{-9}$
	Содержание, массовые доли в %	Температура, $^\circ\text{C}$		
Серная кислота	15	10	15	498
			20	334
			30	179
Щавелевая кислота	2	24	20	230
			40	75
			60	37
Хромовая кислота	3	29	20	140
			40	52
			60	27

Механизм роста анодизационного покрытия. Реакция окисления алюминия на аноде может быть выражена уравнением



Зарождение окисного покрытия начинается обычно у основания пор или микропадин на поверхности алюминия. При этом покрытие растет до тех пор, пока имеется возможность поступления кислорода в кристаллическую решетку алюминия. В основании поры образуется окисная ячейка.

При электроизоляционном окислении алюминия в 15%-ной H_2SO_4 при 21°C и $i_a = 1,3 \text{ А/дм}^2$ скорость роста пленки составляет 22 мкм/ч , а скорость растворения оксида равна $\sim 3 \text{ мкм/ч}$. В табл. 42 приведена зависимость пористости окисных покрытий от состава электролита и напряжения.

В зависимости от состава электролита при окислении алюминия могут происходить вторичные реакции, влияющие на свойства покрытий (цвет, коррозионную стойкость и другие свойства).

ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Стандартный потенциал алюминия $-1,67 \text{ В}$, но вследствие его склонности

к пассивации он приобретает меньший отрицательный потенциал ($-0,5 \text{ В}$). Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов зависит от количества примесей или специально введенных в них добавок, а также от качества и вида окисного покрытия.

Процесс получения эмаль-покрытий находит все более широкое применение для защиты от коррозии, защитно-декоративной отделки или придания алюминию и его сплавам специальных свойств (электроизоляция, светопоглощение и др.).

Анодирование в сернокислом электролите. Детали, изготовленные из Д16, АМг1, АВТ-1 и других сплавов методом штамповки или точения, а также методом литья из сплавов АЛ9, АЛ11, АЛ22, АЛ32 с целью повышения коррозионной стойкости и улучшения товарного вида, анодируют в растворах серной кислоты. Подготовка деталей под анодирование в основном ведется по технологии, применяемой в гальванотехнике при покрытии изделий из алюминия и его сплавов.

Сернокислый электролит анодирования содержит $170\text{--}250 \text{ г/л}$ H_2SO_4 ($1,8\text{--}1,82$). Режим анодирования: температура электролита $13\text{--}26^\circ\text{C}$; $i_a = 0,5\text{--}1,5 \text{ А/дм}^2$; напряжение $10\text{--}25 \text{ В}$; $S_a : S_k$ изменяется от 1:1 до 1:5; катод — из свинца; $S_a = 0,5 \div 1,0 \text{ дм}^2/\text{л}$, время анодирования $30\text{--}50 \text{ мин}$. В процессе анодирования по мере роста окисного покрытия плотность тока самопроизвольно падает. После соответствующей промывки в холодной, а затем в горячей воде, детали загружают в ванну с целью гидратирования оксида и замыкания пор в результате увеличения объема оксида. Раствор состоит из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100 г/л) и Na_2CO_3 (18 г/л). Температура раствора $90\text{--}95^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6 \div 7$, продолжительность наполнения до 10 мин . Далее детали промывают в сборнике для улавливания хромпика в горячей воде и сушат в специальных камерах, обогреваемых калорифером или теплоэлектронагре-

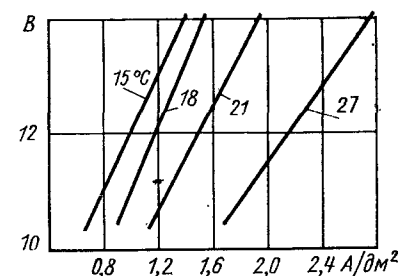


Рис. 132. Зависимость между напряжением и плотностью тока при сернокислом анодировании чистого алюминия

вателями с принудительной циркуляцией горячего воздуха. Окисное покрытие можно гидратировать в горячей воде без добавок наполнителя.

С увеличением концентрации серной кислоты пленка растет медленнее, так как более концентрированный раствор быстрее растворяет растущую пленку. Такие пленки отличаются большей пористостью и лучше заполняются хромом или красителем.

После включения тока за 1–2 мин напряжение достигает предельного значения, причем с увеличением силы тока напряжение увеличивается незначительно. Это указывает на то, что при более высоких значениях i_a получаются пленки с меньшим сопротивлением вследствие нагревания электролита, находящегося в порах. Поэтому в процессе анодирования необходимо постоянное охлаждение электролита. Оптимальную плотность тока надо выбирать с учетом температуры (рис. 132). При повышении температуры электролита от 20 до 50°C толщина оксидной пленки уменьшается более чем в 10 раз.

Примеси хлоридов в электролите приводят к местным разрушениям пленки в результате концентрации тока и разбеданию металла в этих местах. Определенное влияние оказывает состав окисляемого металла (сплава). Дюралюминий и чистый алюминий анодируются легче, чем кремний-

тые сплавы. На силумине образуется более тонкая и менее пористая пленка, чем на чистом алюминии. Цвет пленки на силуминах темно-серый. Она не может быть окрашена в светлые тона. С увеличением содержания меди и кремния в сплавах получают более тонкие и плотные пленки. В процессе анодирования концентрация серной кислоты в электролите естественно уменьшается, и ее добавляют согласно результатам химического анализа.

Оксисные покрытия образованы в результате окисления основного металла и в отличие от металлических или лакокрасочных покрытий обладают надежным сцеплением.

Твердость анодизационных покрытий на алюминии и его сплавах зависит от химического состава основного металла (сплава), а также от способа их нанесения. Наибольшую твердость имеют покрытия, получаемые на чистом алюминии в сернокислом электролите. Твердость окисных твердых покрытий близка к твердости естественного кварца и топаза (наждачная бумага не оставляет на них следов). Так, твердость окисного электроизоляционного покрытия, полученного из сернокислого электролита при $2,5 \text{ А/дм}^2$, составляет 770 кгс/мм^2 (при 14°C), а при 30°C и переменном токе $185\text{--}225 \text{ кгс/мм}^2$.

Анодирование в сульфасалициловом щавелевом электролите. Детали, изготовленные методом точения и имеющие посадочные места, анодируют в трехкомпонентном электролите (в г/л):

Сульфасалициловая кислота ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	80–100
Щавелевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)	30–40
Серная кислота	3–5

Режим анодирования: температура электролита $10 \pm 5^\circ\text{C}$, $i_a = 1,5 \text{ А/дм}^2$, напряжение $70\text{--}85 \text{ В}$, время выдержки 100 мин. Микротвердость таких пленок $350\text{--}650 \text{ кгс/мм}^2$, а толщина 20 мкм .

Анодирование в хромовокислом электролите. Детали из алюминиевых спла-

вов АЛ9, АЛ11, отлитые в землю или по выплавляемым моделям, а также из деформируемых сплавов АМг и АМц анодируют в электролите, содержащем $100\text{--}150 \text{ г/л CrO}_3$. Режим анодирования: температура электролита $34\text{--}38^\circ\text{C}$, $i_a = 0,5 \div 2,5 \text{ А/дм}^2$; $S_a:S_k = 1:5$, напряжение в начале процесса 40 В , время выдержки 1 ч. Детали, анодированные в таком электролите, наполненном в хромпике не подвергают. Повышенная температура хромовокислого электролита приводит к утолщению пленки.

В качестве катодов при нанесении окисных покрытий в хромовокислом электролите используют алюминий А0, сталь 12Х18Н9Т или графит. Для уменьшения побочного процесса катодного восстановления шестивалентного хрома отношение $S_k:S_a$ не должно превышать 5:1.

Твердое анодирование. Детали, подвергаемые в процессе эксплуатации трению, анодируют в электролите, содержащем $170\text{--}250 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$. Режим анодирования: температура электролита от -2 до 5°C , $i_a = 0,5 \text{ А/дм}^2$, напряжение начальное 25 В , конечное $50\text{--}80 \text{ В}$; время анодирования $1,5\text{--}2 \text{ ч}$. Охлаждение электролита осуществляют с помощью холодильной установки. При анодировании необходимо поддерживать постоянную плотность тока с помощью реостатов, включенных в цепь питания ванны. Лучшее качество пленок обеспечивается при глубоком окислении алюминия и его сплавов с магнием и марганцем. На литейных сплавах типа силумина пробивное напряжение окисных покрытий в 2–3 раза ниже, чем на деформируемых сплавах В95, АВ, АК4. Износостойкость деформируемых сплавов, покрытых такой пленкой, также относительно ниже. Микротвердость твердой анодной пленки на техническом алюминии $500\text{--}520 \text{ кгс/мм}^2$, на сплаве АВ $480\text{--}500 \text{ кгс/мм}^2$, на сплаве Д16 $330\text{--}360 \text{ кгс/мм}^2$, на сплаве АЛ $450\text{--}480 \text{ кгс/мм}^2$.

Анодирование в ортофосфорном электролите. Детали из сплавов типа АЛ11 или АЛ32 перед покрытием сплавами медь – кадмий, предварительно анодируют в электролите, содержащем $180\text{--}190 \text{ г/л}$ ортофосфорной кислоты. Режим анодирования: температура комнатная, $i_a = 10 \div 50 \text{ А/дм}^2$, $S_a:S_k = 1:2$, аноды – из свинца, время анодирования 10 мин. Анодная пленка имеет темно-серый оттенок и не является электроизоляционной. Толщина ее равна 1 мкм .

Молочное анодирование применяют для защиты алюминиевых деталей от коррозии. Анодирование ведут в электролите, содержащем $35\text{--}40 \text{ г/л CrO}_3$. Режим анодирования: температура электролита $18\text{--}30^\circ\text{C}$, напряжение $90\text{--}110 \text{ В}$, время выдержки $1\text{--}2 \text{ ч}$, катод – из свинца. При этом получают блестящие окисные покрытия толщиной $3\text{--}5 \text{ мкм}$. Детали перед анодированием полируют сначала механически, а затем электрохимически в растворе (массовые доли в %).

Кислота ортофосфорная	50–82
Кислота серная	12–28
Хромовый ангидрид	4–6
Вода	до 18

Режим электрополирования: температура раствора $70\text{--}90^\circ\text{C}$, напряжение $12\text{--}24 \text{ В}$, $i_a = 5 \div 10 \text{ А/дм}^2$, выдержка $8\text{--}10 \text{ мин}$, катод – из свинца. Плотность загрузки 1 дм^2 деталей на 10 л раствора.

ЭМАТАЛИРОВАНИЕ

Детали, изготавливаемые из алюминиевых деформируемых сплавов типа В95, АМц, АМг и эксплуатируемые в тропических условиях, подвергают эматалированию в электролите (в г/л):

Кислота борная	8
Кислота лимонная	1
Кислота щавелевая	1,2
Калий – титан щавелевокислый	40

Режим эматалирования: температура электролита $40\text{--}50^\circ\text{C}$, $i_a = 2,5 \div 3,0 \text{ А/дм}^2$, напряжение $120\text{--}130 \text{ В}$, время выдержки $30\text{--}40 \text{ мин}$, анод – из алюминия А7.

В процессе эматалирования заданную плотность тока поддерживают за счет увеличения напряжения от 70 до 130 В . При напряжении 130 В детали в электролите выдерживают 30 мин , после чего плотность тока снижают до $0,5 \text{ А/дм}^2$. В процессе работы значение pH электролита должно быть в пределах $1,0\text{--}2,0$.

Перед эматалированием детали проходят подготовительные операции, как и перед анодированием. После эматалирования детали с приспособлением снимают с анодной штанги, предварительно выключив ток и остановив мешалку, промывают их в теплой воде ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) в течение $0,5 \text{ мин}$ и осветляют в растворе азотной кислоты (1:1). Затем детали снова промывают в холодной воде и уплотняют эматаль-покрытием в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин . После этого детали протирают поролоновой губкой, смоченной в растворе, состоящем из дистиллированной воды и детского мыла.

Для приготовления электролита щавелевокислый титанат калия растворяют в теплой воде и добавляют щавелевую и лимонную кислоты. Затем, нагревая, растворяют в воде борную кислоту. Оба раствора фильтруют и сливают в рабочую ванну, доводят до заданного уровня, перемешивают и корректируют pH электролита, добавляя щавелевую кислоту. Допустимая концентрация примесей алюминия в электролите не более 30 г/л .

Качество пленки проверяют капельным методом, используя раствор, содержащий HCl (25 мл), бихромат калия (3 г), воду дистиллированную (75 мл). От капли указанного раствора качественная пленка не должна изменять своего цвета в течение $8\text{--}10 \text{ мин}$, на некачественной пленке появляется

зеленый оттенок. Микроструктура анодной и эмалевидной пленки представлена на рис. 133–136.

Некачественную пленку удаляют в растворе, содержащем 35 г/л ортофосфорной кислоты (1,7) и 40 г/л хромового ангидрида. Температура раствора 50–100°C, время выдержки 20–30 мин.

НАПОЛНЕНИЕ ОКИСНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для хроматного наполнения пленок рекомендуются растворы, содержащие 100 г/л $K_2Cr_2O_7$ и 18 г/л Na_2CO_3 (температура раствора 90–95°C, pH = 6 ÷ 7, время выдержки 5–10 мин),

или 15 г/л $K_2Cr_2O_7$, 4 г/л Na_2CO_3 и 3 г/л NaOH (температура раствора 90–95°C, pH = 6,5 ÷ 7,5, время выдержки 4 мин). С понижением температуры хроматных растворов скорость наполнения уменьшается в несколько раз. Оптимальными защитными свойствами обладают пленки после наполнения их в хроматном растворе при pH = 6 ÷ 7.

Помимо хроматных растворов для наполнения окисных покрытий применяют водные растворы анилиновых красителей. Так, например, для наполнения покрытия алюминия применяют состав раствора (в г/л):

Рис. 133. Микроструктура анодной пленки на АМЦ из сериокислого электролита при 17°C и $i_a = 1$ А/дм² (×450)

Рис. 134. Микроструктура твердой анодной пленки при 3°C и $i_a = 0,5$ А/дм² (×450)

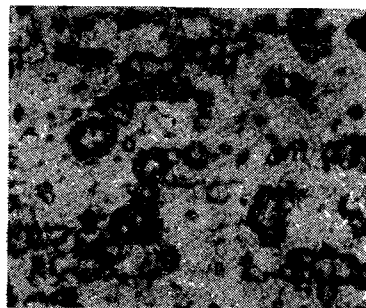
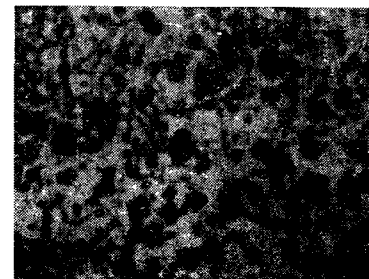
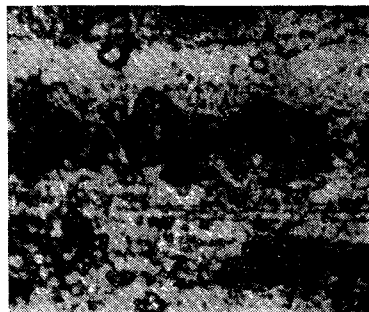


Рис. 135. Микроструктура анодной пленки (×450), наполненной в хромпике (условия анодирования: $i_a = 1$ А/дм² и 17°C)

Рис. 136. Микроструктура эмаль-пленки из цитратного электролита при 50°C и $i_a = 2,5$ А/дм² (×450)



Химическое окисление металлов и сплавов

Краситель оранжевый 2 Ж (для нитролаков)	0,1
Краситель кислотный черный М	0,07
Сода кальцинированная	0,05

Температура раствора 60°C, время выдержки устанавливают в зависимости от требуемого оттенка. Детали перед анодированием полируют. Наиболее применимым для получения окисного окрашенного покрытия является алюминий А0, А00 и АМ25 с содержанием кремния не более 0,1%. После наполнения покрытия красителем детали промывают в холодной проточной воде.

Существенным недостатком покрытий, наполненных красителем, является их выцветание под действием дневного света.

Для наполнения покрытий используют следующие красители: для получения золотистого цвета — тартразин, прямой оранжевый, дибромфлюоресцин; красного цвета — ализариновый красный, бенгальскую розу, фуксин; синего и голубого цвета — анилиновый голубой; зеленого — нафталиновый зеленый и смарагдовый зеленый. Светлые тона дает только чистый алюминий или дюралюминий Д16. Силумины можно окрашивать только в темные тона (черный и коричневый), так как окисная пленка на них имеет темную окраску.

ОКИСНОЕ ПОКРЫТИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

С целью повышения коррозионной устойчивости и придания надлежащего внешнего вида детали из титановых сплавов подвергают оксидированию. Сначала детали обезжиривают на катоде, а перед окончанием процесса за 0,5–1 мин их переключают на анод. Для обезжиривания используют следующий раствор (в г/л):

NaOH	5–10
Тринарийфосфат	30–50
Сода кальцинированная	30–50
Стекло жидкое	1–5

Режим обезжиривания: температура раствора 70–80°C, $i_k = 8 ÷ 12$ А/дм², время выдержки 3–5 мин, аноды — из стали 12Х18Н9Т, $S_a:S_k = 1:1$.

После соответствующей промывки детали активируют в растворе (в г/л):

Азотная кислота	350–400
Соляная кислота	28–35
Фтористоводородная кислота	28–35

Температура раствора 15–25°C, время выдержки 5–10 с.

Подготовленные таким образом детали анодируют в растворе H_2SO_4 (180–200 г/л). Режим электролиза: температура электролита 18–25°C, $i_a = 10 ÷ 12$ А/дм², время выдержки 10–15 мин, отношение $S_a:S_k$ изменяется от 1:1 до 1:5, катод — из свинца листового. Анодированные детали промывают сначала в холодной, а затем в горячей дистиллированной воде. Сушат детали сжатым воздухом, очищенным от следов масел.

Анодная пленка имеет цвет от золотистого до золотисто-серого. Некачественную пленку удаляют в растворе, применяемом для декапирования титановых деталей перед анодированием (режим тот же).

ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Углеродистые стали и чугуны подвергают химическому окислению в электролите (в г/л):

Натр едкий	550–700
Натрий азотнокислый	50–100
Натрий азотистокислый	200–250

Температура электролита 135–155°C, время выдержки 10–90 мин.

Чугуны и низко- и среднелегированные стали окисляют в растворе (в г/л):

Натр едкий	600–700
Натрий азотистокислый	120–160
Тринарийфосфат	20–60

Температура электролита 137–143°C, время выдержки 15–30 мин.

Для получения окисных пленок на алюминии и его сплавах применяют раствор (в г/л):

Натрий углекислый	40—60
Калий хромовокислый	10—20
Натр едкий	2—3

Температура электролита 80—100°C, время выдержки 3—10 мин.

Алюминий и его сплавы обрабатывают в растворе, содержащем ангидрид хромовый (3—4 г/л) и натрий-кремнефтористый (3—4 г/л), при температуре 15—30°C, время выдержки 8—20 мин.

Для одновременного осветления и пассивирования цинковых и кадмиевых покрытий применяют раствор (в г/л):

Кислота азотная	15—30
Кислота серная	8—12
Ангидрид хромовый	80—100

Температура раствора 15—30°C, время выдержки < 0,5 мин. Для оловянных покрытий применяют пассивирующий раствор, содержащий 80—100 г/л натрия двуххромовокислого при 80—95°C, время выдержки 10—20 мин.

Фосфатные покрытия по стали, цинковому и кадмиевому покрытиям пассивируют в растворе, содержащем 80—100 г/л двуххромовокислого натрия при pH = 5 ÷ 6 и 50—80°C, время выдержки 5—10 мин.

Химический оксидированный алюминий и его сплавы пассивируют в растворе, содержащем 15—25 г/л хромового ангидрида при 15—30°C в течение 0,1—0,3 мин. Качество окисных и фосфатных покрытий обеспечивается при строгом соблюдении технологии обработки.

ОБОРУДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВАНН

Для изготовления корпусов гальванических ванн (травления, обезжиривания, активирования, гальванопокрытия и др.) применяют в основном конструкционную углеродистую сталь (сталь 10, 20, 40 и т. д.) или коррозионно-стойкую сталь 12Х18Н9Т. При этом корпуса ванн щелочного (химического и электрохимического) обезжи-

ривания и промывные ванны после щелочного обезжиривания не футеруют. Остальные ванны (в том числе и сборники-улавливатели) изготавливают из стали 12Х18Н9Т с футеровкой. Антикоррозионные покрытия, применяемые в качестве футеровки, указаны в табл. 43.

К числу новых футеровочных материалов относятся полиэфирные и фенолформальдегидные смолы, наполненные стеклянным волокном (кроме

43. Материалы для футеровки ванн

Назначение ванны	Температура, °C	Материал футеровки					
		Вини-пласт	Резина	Пластикат	Кислотоупорные		
					плитки	кирпичи	эмали
Кислое кадмирование, меднение, лужение, травление стали, аяодирование алюминия, активирование в слабых кислотах, снятие хрома в соляной кислоте и кадмиевых и цинковых покрытий в кислотах	25—50	+	+	+	+	+	+
Цианистое серебрение, меднение, цинкование, кадмирование	25—50	+	+	+	—	—	+
Хромирование и электроополирование*1	50—70	—	—	—	—	—	+
Травление меди и ее сплавов, осветление кадмиевых и цинковых покрытий, снятие медных покрытий	25	+	—	+	+	+	+
Снятие никелевых покрытий	25	+	—	—	+	+	+
Снятие хромовых покрытий в щелочном растворе	25	+	+	+	—	—	—
Химическое никелирование*2	95	—	—	—	—	—	+

*1 Корпус изготавливают из стали 12Х18Н9Т. Вместо эмалей можно применять листовую свинец.

*2 Можно применять керамику и стекло.

ванн с азотной и хромовой кислотами, а также с горячими и холодными щелочными растворами). Ванны, отличные из синтетических смол с асбестовым наполнителем, пригодны для работы с кислотами и щелочами при 80°C. Большие ванны изготовляют из термически обработанных листов толщиной 18–25 мм, соединяемых с помощью стальных зажимов. Стекланные ванны обладают высокой стойкостью в кислотах (кроме плавиковой), но нестойки в горячих щелочных растворах.

Керамические ванны применяют главным образом при катодном восстановлении драгоценных металлов. Они чувствительны к тепловым толчкам и механическим воздействиям.

Стальные ванны, футерованные резиной, устойчивы в большинстве неорганических кислот (кроме азотной, серной и хромовой кислоты). Растворители и масла разрушают резину. Так, минеральные масла и жиры ее разрушают полностью. Максимально допустимая температура 65°C. Термостойкость резины можно увеличить до 100°C за счет укладки керамических плиток.

Ванны с плавиковой кислотой футеруют углеграфитовыми плитками. Освинцованные стальные ванны широко используют для работы с кислыми растворами (за исключением HNO_3 и HCl), например для кислотоудаления и цинкования, хромирования. Но свинец нестойк при воздействии концентрированной щелочи и некоторых органических кислот.

Кислотоупорные кирпичи и плитки применяют для футеровки (облицовки) деревянных и железобетонных ванн. При этом в качестве вяжущего материала используют андезитовую или диабазовую замазку.

КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВАНН

Для подготовки поверхности деталей и нанесения покрытий в гальванических цехах применяют немеханизированные

ванны, полуавтоматические установки, механизированные поточные линии, автоматически управляемые многопозиционные поточные линии.

Немеханизированные ванны представляют собой прямоугольные резервуары, сваренные из листовой стали толщиной 4–6 мм. Ванну сваривают сплошным стыковым швом газовой или электрической сваркой.

Ванны для гальванических процессов в зависимости от назначения снабжают вентиляционными кожухами, нагревателями, барботерами, арматурой, сетками и козырьками. В нормальном центральном конструкторского бюро гальванопокрытий (ЦКБ ГП) приведены типы, параметры, размеры, конструкции узлов и деталей ванн, а также процессы гальванической и анодизационной обработки металлов и сплавов.

Так, например, для основных и вспомогательных технологических процессов применяют ванны длиной 600–1500 мм, шириной 550–700 мм, высотой 800 мм (приведены внутренние размеры ванн). Футеровку ванн выбирают с учетом агрессивности состава электролита.

В большинстве случаев обогрев ванн осуществляется с помощью пара или электроэнергии. Паровые змеевики и электронагревательные приборы устанавливают на одну из стенок. Помимо этого ванны снабжают карманами или выпускными штуцерами для слива загрязненных растворов в канализацию или на станцию нейтрализации. Вентиляция гальванических ванн осуществляется посредством бортовых отсосов, соединенных с вентиляционным каналом (для удаления паров и газов во время работы).

Ванны для основных гальванических процессов (меднение, электрообезжиривание, анодирование и т. д.) снабжены катодной и анодной штангами, соединенными с источником питания постоянным током выпрямителями. Нередко такие ванны, особенно для электрообез-

жиривания, применяют для работы с использованием ультразвука, подаваемого через магнитострикционные преобразователи, вмонтированные в днища или стенки ванны.

Снаружи ванны футеруют специальным пластиком или кафелем или гуммируют. Стационарные ванны для гальванопокрытий снабжают качающимися катодными и анодными штангами и индивидуальными источниками тока.

Так, для покрытия деталей средних размеров на подвесках применяют ванну с катодным кольцом. Ванна обеспечена также электронасосом и фильтром для циркуляции и очистки электролитов.

Техническая характеристика ванны

Внутренние размеры, мм:	
диаметр	1260
высота	710
Диаметр катодного кольца, мм	
Частота вращения катодного кольца, об/мин	0,5
Общая поверхность загружаемых деталей, м ²	1,4
Мощность электродвигателя привода, кВт.	0,27
Масса, кг	566

Мелкие детали (винты, болты, шайбы и др.) покрывают в механизированных ваннах колокольной или барабанной типа. Для выполнения технологических операций колокол с деталями с помощью поворотной траверсы опускается в ванну. Траверсу с колоколом и электродвигателем типа МПР-3 устанавливают на специальной тележке. Постоянный ток к деталям в колокол подводят через латунный стержень, проходящий сквозь полый текстолитовый вал колокола и гибкий провод с латунным шаром на конце, опущенном в колокол.

Техническая характеристика колокольной установки

Размеры колокола, мм	
диаметр	170
высота	160

Поверхность деталей, дм ²	20
Масса деталей, кг	1,2
Частота вращения колокола, об/мин	18
Габаритные размеры установки, мм	870 × 600 × 130
Масса установки, кг	60

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

К вспомогательному оборудованию относятся шлифовальные и полировальные станки, галтовочные и гидрокоструйные аппараты (дробеструйные), установки для обезжиривания в органических растворителях, моечно-сушильные установки, оборудование для регенерации и фильтрации электролитов, а также нейтрализации технологических сточных вод.

Оборудование для шлифования и полирования. Изделия, подвергаемые защитно-декоративным и специальным покрытиям (для повышения коэффициента отражения и др.) шлифуют и полируют. Для этого применяют специальные станки и агрегаты, позволяющие обрабатывать поверхность деталей с помощью эластичных кругов или центры. Круги бывают вулканические, кожаные, войлочные, суконные, бязевые, батиновые и др. Шлифовальные или полировальные эластичные ленты используют вместо кругов на автоматизированных установках. Наибольшее применение нашли двусторонние (двусторонние) станки с независимым включением шпинделей. На этих станках обрабатывают поверхности тел вращения, а также плоские поверхности. Для ленточного шлифования тел вращения выпускаются полуавтоматы мод. 3841, а также универсальные агрегаты типа ШП-А.

Оборудование для галтовки и подводного полирования. Установка типа ТО-12А применяется для барабанного подводного полирования и сухого гляндения. Для галтовки и полирования деталей используют вибрационные барабаны, имеющие вращательное

и колебательное движение. Такие барабаны обеспечивают большую производительность и большую чистоту обработки поверхности деталей.

Техническая характеристика установки ТО-12А

Частота вращения барабана, об/мин	30
Время обработки, ч	4—20
Масса деталей, загружаемых в барабан, кг	10—20
Потребляемая мощность, кВт	1,5
Габаритные размеры, мм	1600 × 1000 × 2100

Оборудование для металлоочистки деталей. В аппарате мод. 096 на поверхность детали с помощью сжатого воздуха направляется струя металлического порошка или дроби. Подача порошка (дробин) в рабочую камеру осуществляется самотеком или засасывается в сопло струей сжатого воздуха.

Техническая характеристика дробеструйного аппарата мод. 096

Размеры рабочей поверхности стола, мм	600 × 500
Масса деталей, кг	До 10
Число рабочих сопел	1
Рабочее давление сжатого воздуха, кгс/см ²	4
Габаритные размеры, мм	1025 × 1650 × 2037
Масса, кг	600

Для очистки поверхности деталей все большее применение находит гидропескоструйная (гидроабразивная) обработка. Детали обрабатывают в камере типа ТО-266. В смесителе находится пульпа (смесь воды с абразивным материалом, чаще с кварцевым песком), перемешиваемая сжатым воздухом, подаваемым в специальную трубу. В результате создаваемого разрежения пульпа засасывается и подается на обрабатываемые детали, слив отработавшей пульпы осуществляется через уловитель песка. В такие камеры мож-

но встраивать вращающиеся барабаны для обработки мелких деталей.

Оборудование для обезжиривания в органических растворителях. Для обезжиривания деталей в трихлорэтилене применяют установку типа ГГ-1996.

Техническая характеристика установки ГГ-1996

Потребляемая мощность, кВт	20
Максимальная масса деталей, кг	30
Емкость ванны для обезжиривания, л	260
Производительность, кг/ч	180—240
Габаритные размеры, мм	2700 × 1450 × 2800

В качестве моечно-сушильной установки применяют УПН-2м.

Техническая характеристика установки УПН-2м

Потребляемая мощность, кВт	11
Продолжительность мойки в автоматическом режиме, мин	1—15
Производительность, кг/ч	70—80
Габаритные размеры рабочей камеры, мм	1150 × 700 × 1360

Ультразвуковая фреоновая установка типа МФУ-3А предназначена для очистки деталей от загрязнений, масла и стружки. Моющей средой является пожаробезопасная жидкость — метилдихлорид (фреон-30).

Техническая характеристика установки МФУ-3А

Потребляемая мощность установки, кВт	12
Давление воды в системе охлаждения, кгс/см ²	1,5
Окружающая температура воздуха °С, не более	20—25
Общая заправочная емкость установки, л	120
Производительность испарителя, л/мин	5—7

Число ванн	3
Внутренние размеры ванн, мм	640 × 420 × 370
Внутренние размеры промывателей ванны, мм	320 × 400 × 500
Чистота рабочей жидкости после конденсатора не более, мкм	2—3
Производительность установки, кг/ч	300—500
Габаритные размеры установки, мм	2000 × 1400 × 1900
Масса станда, кг	800

Установка состоит из следующих основных частей: технологического устройства, включающего две ультразвуковые ванны для обезжиривания и одну ванну для промывки; стенд для хранения и регенерации метилдихлорида (в стенде также расположена система вентиляции и различные коммуникации); генератора УЗГ-10-22 с четырьмя магнитострикционными преобразователями ПМС-22. Для ультразвуковой очистки и промывки деталей, изготовляемых армированием в пресс-материал, применяют ультразвуковую ванну УЗВ-15М.

Оборудование для сушки деталей. Для сушки деталей применяют шкаф сушильный типа СНОЛ. Диапазон температур 50—250°С. Габаритные размеры 455 × 515 × 490 мм. Наряду с сушильными шкафами для сушки мелких деталей используют центрифуги.

Техническая характеристика центрифуги

Наибольшая масса деталей, кг	100
Потребляемая мощность, кВт	2,8
Частота вращения, об/мин	1420
Габаритные размеры, мм	1080 × 1400 × 890

Для сушки и обезводороживания деталей после никелирования, хромирования и золочения применяют вакуумную камерную электропечь типа СНВ-5.

Техническая характеристика печи СНВ-5

Потребляемая мощность, кВт	170
Напряжение сети питания, В	380
Размеры рабочего пространства, мм	500 × 1500 × 500
Температура, °С	До 1150

Оборудование для фильтрации электролитов. Для фильтрации электролитов применяют специальные насосы или установки, например типа УФ-0,5.

Техническая характеристика установки УФ-0,5

Потребляемая мощность, кВт	2,8
Число фильтрующих дисков	8
Диаметр фильтрующего диска, мм	260
Производительность, л/ч	1000
Габаритные размеры, мм	1482 × 644 × 928

Для непрерывной фильтрации электролитов используют фильтр-насосы типа УФЭ-0,25. Для повышения скорости фильтрации применяют фильтры из тонкой ткани, покрытой кизельгуром. Такие фильтры обеспечивают простую и быструю очистку, хотя и дорогостоящи. Наряду с дисковыми фильтрующими элементами используют патронные, изготовленные из отбеленного хлопка и стеклоткани. Они могут задерживать частицы размером < 1 мкм, и срок их службы в 2 раза больше, чем обычных хлопчатобумажных дисковых фильтров. Замена патронных фильтров производится через 2—3 мес. и занимает ~ 15—20 мин.

Электрооборудование. Для питания автоматических линий и установок в гальванических цехах применяют низковольтные двигатель-генераторы и выпрямители. Низковольтные генераторы типа АНД и НД напряжением 6—12 В могут обеспечивать силу тока до 10000 А. Обычно их выпускают в открытом исполнении с естественной

вентиляцией и устанавливают в закрытых сухих помещениях, в которых отсутствуют пары электролитов, а температура не превышает 35°C. Чаще их применяют при хромировании деталей.

Выпрямители предназначены для питания гальванических ванн. Выпрямление тока производится за счет селеновых, купороксных, кремниевых или германиевых элементов. К селеновым относятся выпрямители ВСМР-100-6, ВСМР-200-6, ВСГ-3М-200/6 и др. Питаются они от сети переменного тока напряжением 220 В. Известны кремниевые выпрямители типа ВАКГ-12/6-600 и ВАКГ-12/6-3000. Селеновые и кремниевые выпрямители рассчитаны на работу в условиях воздействия агрессивных газов, повышенных температур и влажности. Их можно устанавливать вблизи гальванических ванн. В большинстве случаев КПД выпрямителей составляет 60%.

К купороксным относят выпрямители типа ВКГ-100 М (9—12 В и 600 А), а к германиевым — ВАГГ-9/12-600. В случае необходимости реверсирования тока применяют агрегаты типа ВАК-100-24 МХЛ4 (ТУ 16-529-403—71).

ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

К основному оборудованию следует отнести стационарные, колокольные, барабанные ванны и установки, а также механизированные и автоматизированные гальванические поточные линии с программным управлением.

Ванны барабанного типа практически не отличаются от ванн колокольного типа и в большинстве случаев применяются для покрытия мелких деталей любой формы. Для этой цели используют и наливные колокола.

Число основных и вспомогательных ванн в автоматах или поточных линиях устанавливается в зависимости от технологического цикла и производительности. В зависимости от оформления различают одно- и двухрядные, овальные и кольцевые автоматизиро-

ванные агрегаты и поточные гальванические линии. По принципу передвижения барабана или подвесок их подразделяют на кареточные, автооператорные, шнековые, импульсные.

Агрегаты кареточного типа применяют для трехслойного (медь, никель, хром) покрытия деталей на подвесках. Они состоят из ряда ванн, установленных по овалу в порядке выполнения операций заданного технологического процесса.

Между рядами ванн расположены механизмы для переноса кареток с подвесками из ванны в ванну и перемещения их вдоль линии. Вертикальное перемещение подвесок производится путем подъема или опускания кареток общей подъемной рамой (мостом). Перемещение подвесок вдоль овала осуществляется толкающими штангами механизма горизонтального перемещения, передвигающими тележку с кареткой на одну позицию.

Автоматические линии снабжены устройством контроля и регулирования температуры и уровня растворов электролитов. Управление линией осуществляется с пульта. В случае необходимости линии оборудуют специальными механизмами для передачи подвесок на общий конвейер. Привод линий гидравлический.

Линия мод. 30АЛ обеспечивает трехслойное покрытие деталей с предварительным электрохимическим обезжириванием, декапированием и промывкой в холодной и горячей воде.

Техническая характеристика линии 30АЛ

Производительность, м ² /ч.	39,6
Темп выхода подвесок, мин.	2
Число катодных рядов	2
Габаритные размеры подвески, м	0,5 × 0,1 × 0,85
Шаг между подвесками, м	0,75

Скорость горизонтального перемещения подвесок, м/мин	3,21
Скорость подъема и опускания подвесок, м/мин.	6
Габаритные размеры, м	19,99 × 6,0 × 4,3
Масса (без растворов), т	50
Источники постоянного тока	ВСМР-12/6-2500/5000

Автоматы автооператорного типа предназначены для нанесения гальванических и химических покрытий на детали на подвесках и в барабанах по одному или нескольким технологическим процессам. Производительность линии 50 м²/ч. Линия состоит из ряда ванн, сушильной камеры, грузочно-погрузочной стойки, автооператоров тельферного типа и металлоконструкции. Над ваннами по монорельсовому пути перемещаются автооператоры и транспортируются подвески (барабаны) согласно заданной программе. Линии снабжены устройствами контроля и автоматического регулирования температуры и сигнализаторами уровня растворов. Загрузка и разгрузка подвесок (барабанов) производится в основном вручную.

При двухрядном расположении ванн линии оборудуют специальными механическими тележками для переброски подвесок. Управление автооператорами линии осуществляется с пульта или вручную.

Барабанно-подвесочная автоматическая линия типа АЛГ-35 предназначена для цинкования деталей.

Техническая характеристика линии АЛГ-35

Производительность линии, м ² /ч:	
с барабанами	15
с подвесками	4,35
Толщина покрытия деталей, мкм:	
в барабане	9—12
на подвесках	15—18

Темп выхода подвесок (барабанов), мин.	12
Число автооператоров, шт	2
Скорость горизонтального перемещения барабанов, м/мин	17
Скорость подъема — опускания, м/мин.	8
Грузоподъемность автооператора, кг	500
Габаритные размеры линии, м	16 × 2,75 × 4,60
Рабочий объем ванн, м ³	0,6—0,8
Масса линии, т	16,5
Источник постоянного тока	ВАКГ-12/6-600 ВАС-12/6-300/600

Агрегатные многопозиционные линии.

Автоматическая линия типа АГ-32 предназначена для нанесения покрытий на мелкие детали (на подвесках или барабанах) по одному или нескольким технологическим процессам. Линия может быть выполнена однорядной, овальной, П- и Г-образной. Перемещение автооператоров вдоль ванн, подъем и опускание консоли осуществляется от индивидуальных приводов. Все операции (кроме загрузки и разгрузки) выполняются автоматически. Линия АГ-32 нашла применение для серебрения, никелирования и кадмирования малогабаритных деталей.

Техническая характеристика линии АГ-32

Производительность линии, м ² /ч:	
с подвесками	До 3
с барабанами	До 8
Внутренние размеры барабана, мм:	
диаметр	200
длина	360
Число автооператоров	2—4
Грузоподъемность автооператора, кг	30
Скорость горизонтального перемещения автооператоров, м/мин	11,4
Скорость подъема — опускания консоли, м/мин	8,3
Внутренние размеры ванн, мм	520 × 750 × 600

Автоматические линии типа АГ-24 или АГ-18 предназначены для нанесения гальванических, окисных и химических покрытий на подвесках или в барабанах. В состав таких линий могут входить 48 рабочих позиций и восемь автооператоров. Ванны автоматической линии типа АГ-24 могут быть напольного или заглубленного исполнения.

Техническая характеристика линии АГ-24

Производительность линии, м ² /ч:	
с подвесками	До 25
с барабанами	До 35
Грузоподъемность автооператора, кг	100
Скорость горизонтального перемещения автооператора, м/мин	13,5
Скорость подъема-опускания консоли автооператора, м/мин	7,5
Габаритные размеры подвесок (длина × высота), мм	До 1200 × 800
Наибольшая масса деталей, кг, менее	30
Высота линии от уровня пола для варианта, мм:	
напольного	4200
заглубленного	2000

Автоматы для золочения. Автомат АГ-12 (колокольного типа) предназначен для гальванического золочения мелких деталей из латуни и бронзы. Это конвейер кольцевого типа с вертикально расположенной осью вращения. Механизмы автомата приводятся в движение сжатым воздухом, поступающим от заводской сети. Время выдержки деталей в ваннах устанавливается с помощью электрического реле времени. Все ванны автомата оборудованы опрокинутыми бортовыми отсосами.

Техническая характеристика автомата АГ-12

Производительность, м ² /ч	2
Число колоколов	12
Общая поверхность деталей, дм ²	20 ± 2

Размеры колокола, мм:	
диаметр	145
длина	175
Масса деталей, кг	До 1
Ритм, мин	7
Расчетная толщина покрытия, мкм	2
Потребляемая мощность, кВт	3
Давление воздуха в сети, кгс/см ²	2,5—3
Габаритные размеры, мм	1400 × 1300
Масса, кг	480

Автоматическая установка типа АГ-15 предназначена для химического меднения печатных плат на подвесках. Установка представляет собой конвейер кольцевого типа.

Техническая характеристика установки АГ-15

Производительность, м ² /ч	3
Число подвесок	12
Общая поверхность плат, дм ²	20 ± 2
Время выдержки, мин	16
Давление воздуха в сети, кгс/см ²	2,5—3
Габаритные размеры, мм	1400 × 1360
Масса, кг	480

На многих предприятиях успешно применяются автоматы и различные установки для нанесения гальванопокрытий, выпускаемых фирмой Blasberg.

Блестящее травление деталей из черных и цветных металлов выполняется на установке, изготовленной из кислотоупорного поливинилхлорида PVC. Установка размещена под вытяжным зонтом. Промывные ванны непрерывно орошаются водой. Вытяжной зонт снабжен встряхивающим устройством, обеспечивающим возврат частиц жидкостей, увлекаемых потоком воздуха.

Для обезжиривания различных деталей применяется агрегат, в котором в качестве очистительного средства используется перхлорэтилен. Стальные детали агрегата, имеющие контакт с растворителем, оцинкованы. Парообра-

зователь и главный резервуар для растворителя установлены в нижней части корпуса агрегата. Детали для обезжиривания загружают на специальные решетки или сетчатые корзины. Пары растворителя после обезжиривания деталей конденсируются в зоне охлаждения и затем подвергаются очистке и водоотделению.

В массовом производстве для покрытия мелких деталей в нейтральных, кислых и щелочных электролитах (кроме электролитов для хромирования) нашли применение миниустановки типа Bou и Kadett (для малогабаритных деталей), снабженные выпрямителями. Установка Bou колокольного типа, а Kadett — барабанного с перфорацией (диаметр отверстий 1,2—1,5 мм). Колокола и барабаны изготовлены из плексигласа или пропилена. Частота вращения барабана и колокола 15 об/мин. Вращение обеспечивается специальным двигателем постоянного тока (напряжение 6—12 В).

Автоматы, поставляемые фирмой Blasberg, могут быть в жестком и нежестком исполнении. Автоматы в жестком исполнении применяют в тех случаях, когда требуется покрывать детали строго по одному технологическому процессу (цинкование, кадмирование, никелирование). Автоматы в нежестком исполнении работают строго по заданной программе и обеспечивают последовательное ведение нескольких процессов (меднение — серебрение — золочение). Загрузка и разгрузка деталей (из барабанов или приспособлений) обеспечивается вручную или автоматически. Такие автоматы снабжены транспортирующим устройством, доставляющим подвески или барабаны к месту загрузки и от места разгрузки на контроль.

Основными преимуществами поставляемого фирмой Blasberg оборудования для гальванических цехов являются высокие антикоррозионные характеристики; возможность ведения технологического процесса в автоматическом

режиме; точность и бесперебойность работы автооператоров; надежность барабанов и колоколов и др. К недостаткам следует отнести отсутствие запасных частей и барабанов, материалов, необходимых для ремонта автоматов и их облицовки; запасных фильтрующих элементов; данных о составе электролита, вследствие чего при использовании отечественных электролитов нередко становится невозможным изменить программу автоматов; отсутствие подробной инструкции по обслуживанию и ремонту оборудования и т. д.

ПРИБОРЫ И РЕГУЛИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Регулирование pH электролитов. Для непрерывного контроля и автоматического регулирования pH применяют приборы типа РКЭ-4, РКЭ-4А. На входе преобразователя типа ПВУ-5256 включен датчик ДПП-5275 со стеклянным измерительным электродом. В преобразователь встроен показывающий прибор типа М-170, градуированный в единицах pH. Электродвижущая сила, развиваемая датчиком и зависящая от кислотности электролита, преобразуется на выходе от нуля до 5 мА.

К зажимам преобразователя ПВУ подключен электронный автоматический потенциометр типа ПСР1-0,2, производящий запись и двухпозиционное регулирование контролируемого параметра. В устройстве типа РКЭ-4А сигнал от датчика к преобразователю и от последнего к соответствующему потенциометру поступает через автоматический переключатель. Сигнал от потенциометра поступает к исполнительному механизму, обеспечивающему подачу корректирующего реагента.

Бесконтактный реверс тока. Устройство типа УРТК-1 предназначено для периодического изменения полярности тока, протекающего в стационарной гальванической ванне или автома-

тической линии питающих обмотки генератора АНД 1000/500 или АНДМ 1500/750 путем изменения направления тока в обмотке возбуждения. В качестве коммутирующего устройства применен ионный переключатель. Частота переключения определяется задатчиком времени, который представляет собой электронное реле времени. Стабильность выдержки анодного и катодного периодов достигается стабилизацией питания в схеме задатчика времени.

Устройство для регулирования уровня электролита типа РУК-1М осуществляет световую сигнализацию нижнего предельного уровня и свето-звуковую сигнализацию верхнего аварийного уровня. Действие регулятора уровня основано на использовании электрической проводимости электролита. Датчик-контактное устройство — заключен в кожух, помещен в контролируемую среду. При изменении уровня электролита в ванне замыкаются или размыкаются соответствующие контакты датчика. Сигнал от датчика поступает на электронный блок. В анодные цепи ламп этого блока включены реле, управляющие цепями исполнительного механизма, световой сигнализацией нижнего предельного положе-

ния и светозвуковой сигнализацией верхнего аварийного уровня.

Регулирование температуры электролита. Устройство типа МРТ-1-6/3 обеспечивает автоматический контроль и регулирование температуры в шести точках с водяным или паровым обогревом, а также возможность установки разных заданных значений регулируемого параметра по каждому каналу регулирования. Действие регулятора основано на измерении компенсационным методом сопротивления электрического термометра, которое изменяется в зависимости от температуры окружающей среды. Термометр сопротивления типа ТСМ-Х устанавливают в гальваническую ванну и подключают к электронному автоматическому мосту типа ЭШР-209 Р по трехпроводной схеме. Задание на регулирование параметра по шести каналам устанавливают вручную подвижными контактами линейных реостатов блока БЗ-01. Регулирование температуры по шести каналам осуществляется с помощью реле типа БР-01. Сигналы управления, зависящие от температуры контролируемой среды, с электронного моста поступают на блок реле, а затем на соответствующие исполнительные механизмы.

КОНТРОЛЬ СВОЙСТВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

ТОЛЩИНА ПОКРЫТИЙ

Для проверки толщины гальванопокрытий существуют различные способы разрушающего (капельный, электрохимический, металлографический) и неразрушающего (магнитный и др.) контроля.

Капельный метод основан на растворении покрытия каплями раствора, наносимыми на поверхность детали и выдерживаемыми в течение определенного промежутка времени. Толщину покрытия определяют по числу капель, затраченных на растворение покрытия. Этот метод незаменим при проверке толщины покрытия на деталях больших размеров и сложной формы, когда недопустимо применять разрушающие методы, а магнитный и вихревой способы контроля невозможно использовать из-за сложных очертаний деталей. Металлы (сплавы) и виды покрытий, проверяемые данным методом, приведены в табл. 44.

Проверка толщины этим методом капли сводится к следующему. На поверхность покрытия из капельницы с внутренним диаметром кончика капилляра 1,5—2,0 мм наносят каплю раствора и выдерживают ее заданное время. Затем каплю удаляют фильтровальной бумагой и на ее место наносят вторую каплю раствора. Эту операцию повторяют до тех пор, пока на этом месте появится основной металл. Местную толщину покрытия (в мкм) определяют по формуле

$$H_M = H_K(n - 0,5),$$

где H_K — толщина покрытия, снимаемая одной каплей раствора в течение заданного времени (табл. 45); n — число капель, израсходованных на растворение покрытия до основы или подслоя.

Электроструйный метод основан на растворении покрытия раствором, вытекающим на поверхность детали в виде струи с определенной скоростью. Толщину покрытия рассчитывают по времени, затраченному на растворение покрытия. Момент окончания контроля устанавливают с помощью гальванометра (нуль — прибора).

Данный метод применим для быстрого и точного измерения местной толщины одно- и многослойных металлических покрытий, указанных в табл. 46, на цилиндрических и плоских деталях, площадь которых больше 0,3 см². При этом профиль детали не должен препятствовать стеканию раствора.

Для измерения толщины применяют установку (рис. 137), состоящую из капельной воронки 5 с крапом 6. К нижнему концу воронки с помощью резиновой трубки 7 присоединяют капиллярную трубку 8, из которой раствор подают на поверхность образца 9. Капиллярную трубку калибруют таким образом, чтобы при 18—20°С и постоянном давлении за 30 с из воронки вытекало $10 \pm 0,1$ мл дистиллированной воды.

Постоянное давление устанавливают посредством стеклянной трубки 4, с вставленной через пробку 3 в орлышко

44. Основные виды покрытий, проверяемых методом капли

Вид покрытия	Металл основы или подслоя	Состав раствора		Время выдержки одной капли, с	Признак окончания измерения
		Компоненты	Содержание, г/л		
Zn	Сталь, медь и ее сплавы	Калий иодистый	200	60	Появление основного металла
Cd		Иод	100	30	
Cu	Сталь, никель	Серебро азотно-кислое	44	60	Появление темного пятна на стали или белого на никеле
Ni	Сталь, медь и ее сплавы	Железо хлорное Медь сернокислая	300 100	30	Появление розового пятна
Ag	Медь и ее сплавы	Калий иодистый Иод	400 180	60	Появление основного металла
		Тиосульфат натрия Дистиллированная вода	300		
Sn	Сталь, медь и ее сплавы	Железо хлорное Медь сернокислая HCl (1,19)	1000 мл 50 20 150 мл	30	Появление розового пятна
	Сталь, медь	Кислота борфтористоводородная (1,15) Перекись водорода (30%-ная) Дистиллированная вода	10 мл 2,5 мл 90 мл		Появление основного металла

45. Толщина покрытия H_k (в мкм), снимаемая одной каплей

Темпе- рату- ра, °С	Цинк	Медь	Ни- кель	ПОС- 40	ПОС- 60	Темпе- рату- ра, °С	Цинк	Медь	Ни- кель	ПОС- 40	ПОС- 60
	60 с		30 с				60 с		30 с		
12	0,87	0,83	0,55	0,68	0,53	22	1,32	1,14	0,72	0,86	0,60
14	0,96	0,87	0,59	0,72	0,55	24	1,40	1,18	0,74	0,90	0,62
16	1,05	0,93	0,63	0,75	0,57	26	1,52	1,21	—	0,94	0,63
18	1,14	1,01	0,67	0,79	0,58	28	1,66	1,24	—	0,97	0,65
20	1,24	1,08	0,70	0,83	0,60	30	1,80	1,26	—	1,03	0,66

Примечания: 1. Толщина кадмиевого покрытия, снимаемого за 30 с при 12—30 °C, равна 1,2 мкм; оловянного — 0,55 мкм; серебряного — 1,1 мкм.

Продолжение табл. 45

2. Значения H_k даны для никелевых покрытий, полученных из сернокислых; медных — из сернокислых и цианистых; цинковых — из аммиачных и цианистых; кадмиевых — из сернокислых и цианистых; оловянных — из кислых и щелочных; серебряных — из цианистых и роданистосинеро-

дистых; покрытий сплавом олово — свинец — из борфтористоводородных электролитов.
3. При толщине никелевого покрытия менее 3 мкм каплю раствора выдерживают на поверхности в течение 15 с; одна капля при 18 °C снимает за 15 с 0,3 мкм никеля.

46. Растворы, применяемые для электроструйного метода

Материал покрытия	Металл основы или подслоя	Раствор		Признак окончания измерения
		Компоненты	Содержание, г/л	
Zn	Сталь	Аммоний азотно-кислый Медь сернокислая Кислота соляная	70 7 70 мл/л	Появление розового пятна
Cd	Сталь, медь и ее сплавы	Аммоний азотно-кислый Кислота соляная	17,5 17,5 мл/г	Появление основного металла
Cu	Сталь, цинковый сплав, никель	Железо хлорное Медь сернокислая	300 100	Появление розового или черного пятна Появление белого пятна
Ni	Сталь с медью и ее сплавы			Появление розового или желтого пятна
Cr	Никель, сталь	Кислота соляная (1,19) Кислота серная (1,84) Железо хлорное Медь сернокислая Спирт этиловый	220 мл/л 100 мл/л 60 30	Появление белого или розового пятна
Ag	Медь и ее сплавы	Калий иодистый Иод	250 7,5	Появление основного металла
Cu — Zn	Сталь	Железо хлорное Кислота соляная (1,19) Кислота уксусная ледяная Сурьма треххлористая	150 150 мл/л 250 мл/л 31	Появление черного пятна

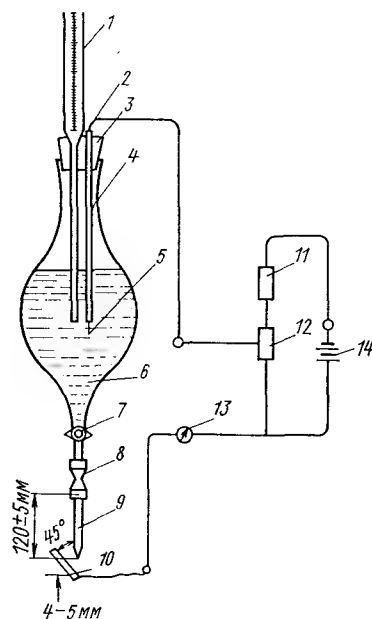


Рис. 137. Схема действия электроструйного прибора для определения толщины серебряных покрытий

воронки и имеющей отверстие 2 для воздуха, поступающего в воронку. Нижние концы стеклянных трубок 4 и 10 должны находиться в растворе на расстоянии 250 ± 5 мм от конца капиллярной трубки. В трубку 4 вставлен термометр 1. В пробку 3, закрывающую воронку 5, вставлена трубка 10, в закрытый конец которой впаяна платиновая проволока 11.

Платиновая проволока и образец подключают к электрической схеме, в которую входят источник тока 13 (батарея сухих элементов на 3 В по ГОСТ 2583-70*), гальванометр 16 (нуль-прибор); сопротивление 14 (непроволочное постоянное типа ВС на 10 Ом по ГОСТ 6562-75), сопротивление 15 (непроволочное переменное типа СП на 22 Ом по ГОСТ 5574-73), выключатель 12.

Образец должен быть изолирован от металлического штатива. Прибор

с помощью штатива укрепляют так, чтобы конец капиллярной трубки был расположен на расстоянии 4-5 мм от поверхности детали (в случае криволинейной поверхности, касательной к этой поверхности, составляет угол, равный $45 \pm 5^\circ$). При измерении открывают кран 6, одновременно включая секундомер и электрическую схему.

При измерении толщины многослойных покрытий отмечают время, затраченное на растворение каждого слоя покрытия, и ведут подсчет по формуле

$$H_m = H_i t,$$

где H_i — толщина покрытия, снимаемая за 1 с, мкм; t — время, затраченное на растворение покрытия, с.

При измерении толщины необходимо фиксировать температуру раствора. Виды покрытия, металл основы и подслоя, а также значения H_i при различной температуре указаны в табл. 47.

При расчете толщины в формулу вводят поправочные коэффициенты: 1,35 — для медных покрытий из цианистых электролитов; 0,7 — для кадмиевых покрытий из сернокислых электролитов; 1,09 — для хромовых (блестящих) покрытий из сернокислых электролитов; 1,2 — для хромовых (блестящих) из саморегулирующихся электролитов; 1,3 — для хромовых (матовых) из тетраоксидных электролитов.

При расчете толщины никелевых покрытий из электролитов с блескообразующими добавками в формулу вводят коэффициенты, указанные в табл. 48.

Кулонометрический метод основан на местном анодном растворении стабилизированным током ограниченного участка гальванопокрытия с калиброванной поверхностью.

Этим методом можно измерять как однослойные, так и многослойные покрытия, на металлических и неметаллических деталях (от 0,1 до 100 мкм). Метод позволяет определить толщину покрытия с точностью $\pm 10\%$.

47. Толщина покрытия (в мкм), снимаемая за 1 с

Температура, °C	Zn	Cd	Cu		Ni	Cr	Ag	Cu-Zn
12	0,545	0,190	0,538	0,443	0,236	—	—	—
14	0,542	0,201	0,602	0,498	0,294	—	—	—
16	0,571	0,211	0,685	0,560	0,376	0,101	0,355	0,560
18	0,610	0,223	0,794	0,629	0,467	0,120	0,380	0,629
20	0,645	0,235	0,926	0,629	0,521	0,139	0,403	0,699
22	0,690	0,247	1,042	0,768	0,575	0,156	0,420	0,768
24	0,740	0,260	1,163	0,836	0,641	0,169	0,439	0,836
26	0,775	0,272	1,266	—	0,709	—	—	—
28	0,808	0,286	1,389	—	0,769	—	—	—
30	0,833	0,302	1,471	—	0,833	—	—	—

48. Поправочные коэффициенты для электролитов с различными добавками

Время выдержки, с	1,4-бутиндиол	Кумарин и толуолсульфамид	2,6-нафталинди-сульфо-кислота и формалин	2,6-нафталинди-сульфо-кислота
0-20	1,2	1,6	1,3	1,5
21-40	1,1	1,4	1,0	1,4
41-80	1,0	1,3	0,9	1,3
81-100	0,9	1,2	0,8	—

Установка (рис. 138) состоит из гальванической ячейки 1, стабилизированного источника постоянного тока 2, миллиамперметра 3, высокоомного вольтметра 4, включателя 5 и реверсирующего переключателя 6 в электрической цепи гальваноячейки. Продолжительность процесса анодного растворения фиксируют с помощью счетчика.

Гальваническая ячейка представляет собой металлический сосуд 1 (рис. 139)

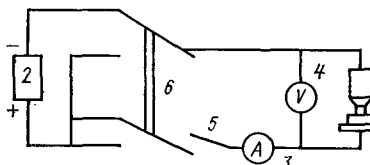


Рис. 138. Схема кулонометрической установки для определения толщины гальванопокрытий

из стали 12X18H9 вместимостью не менее 1 см³. Ячейка крепится в системе, обеспечивающей постоянный ее прижим к контролируемой поверхности с силой ~ 1 кгс. Для перемешивания электролита в гальваноячейке применяется фторопластовая лопасть, приводимая во вращательное движение электродвигателем. В качестве стабилизированного источника постоянного тока применяется электронный стабилизатор, обеспечивающий на выходе плавно регулируемую силу тока 0,5-100 мА со стабилизацией, поддерживающей точность $\pm 0,5\%$. Для регулировки требуемой силы тока в цепи гальваноячейки применяется многопредельный миллиамперметр с классом точности не ниже 0,5 (типа М 1104, М 104 и др.).

Электролиты для кулонометрического метода должны обеспечивать анодное растворение металлопокрытия со 100%-ным выходом по току в широком диапазоне анодных плотностей;

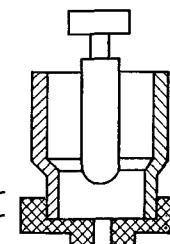


Рис. 139. Гальваническая ячейка для кулонометра

49. Составы электролитов для измерения толщины покрытия кулонометрическим методом

Материал покрытия	Металл основы или подслоя	Состав электролита		Плотность тока, мА/мм ²	Коэффициент силы тока для покрытия	
		Компоненты	Содержание, г/л		никелевого	медного
Zn	Сталь, медь и ее сплавы, алюминий, неметалл	Натрий сернокислый гидрат или натрий хлорный	200—250	21,06	0,745	0,779
Cd		Калий иодистый	90—110	14,86	0,526	0,549
Cu	Сталь, никель, алюминий, неметалл	Аммоний азотнокислый	350—400			
Cu	Цинковый сплав	Калий иодистый Натр едкий	900—1000 7—8	27,05	0,957	1,000
Ni	Сталь, никель, медь и ее сплавы, алюминий, неметалл	Аммоний азотнокислый Аммоний роданистый	350—400 40—50	28,27	1,000	1,045
Cr	Сталь, никель, алюминий, пластмасса	Серная кислота (1,84)	110—130			
	Медь и ее сплавы	Соляная кислота (1,19)	85—100	79,33	2,810	2,930
Ag	Сталь, никель, алюминий	Аммоний азотнокислый	700—800			
	Медь и ее сплавы	Калий роданистый	190—200	9,38	0,332	0,347
Sn	Сталь, медь и сплавы	Соляная кислота (1,19)	85—100	11,85	0,419	0,438

четкий скачок анодного потенциала не менее 150 мВ в момент перфорации покрытия и обнажения основного материала (подложки); стабильность показаний при прохождении большого количества электричества. Составы электролитов приведены в табл. 49.

Электрорастворение контролируемого покрытия толщиной > 5 мкм происходит со скоростью 0,1 мкм/с.

Перед измерением детали обезжири-

вают. На выбранном участке детали ставят гальваноячейку и с помощью специальной системы обеспечивают постоянный контакт с измеряемой поверхностью. Затем в гальваноячейку заливают необходимое количество электролита и включают систему перемешивания. В случае измерения толщины никелевого покрытия реверсирующий переключатель ставят в положение «реверс» и проводят катодную

обработку в течение 5—10 с. Затем ставят реверсирующий переключатель в положение «работа» и синхронно включают счетчик времени и ток в цепи ячейки.

В момент появления скачка напряжения счетчик времени останавливают; из ячейки выбирают электролит, снимают ее с поверхности детали и осматривают обработанный участок. Толщину покрытия в микрометрах определяют по времени электроизмерения, умноженному на коэффициент 0,1.

Эталонные образцы с никелевыми и медными покрытиями должны отвечать следующим требованиям: 1) абсолютная толщина покрытия должна быть в пределах 15—25 мкм; 2) средняя толщина слоя на поверхности всего эталона должна быть известной с точностью $\pm 1,5\%$; 3) разброс значений толщины покрытия на поверхности эталона не должен превышать $\pm 2\%$ номинального значения.

Металлографический метод основан на определении толщины покрытия на поперечном шлифе и применим для измерения толщины одно- и многослойных покрытий. Рекомендуемое увеличение: 500—1000-кратное для покрытий толщиной < 20 мкм; 200-кратное для покрытий толщиной > 20 мкм.

Микрошлиф изготавливают следующим образом. Из детали вырезают образец. Плоскость покрытия должна быть перпендикулярна плоскости шлифа. Затем шлиф заливают сплавом Вуда, серой или органическими стеклами. При этом образец находится в вертикальном положении в металлическом кольце.

Процесс подготовки шлифа рекомендуется вести под углом 45° к покрытию. Не допускается разрушение заливочного материала. Растворы, применяемые для травления шлифов, указаны в табл. 50.

Весовой метод основан на определении массы нанесенного покрытия и применим для определения средней толщины однослойных покрытий на дета-

лях массой не более 200 г. Относительная погрешность определения $\pm 10\%$. При измерении применяют лабораторные равноплечные весы типа ВЛР-200 с оптическим отсчетом. Допускается применение весов других типов с погрешностью $\pm 0,001$ г.

Магнитный и электромагнитный методы позволяют определять толщину немагнитного покрытия на стали, чугуне, никеле и толщину магнитного покрытия на немагнитном материале. Одним из приборов, предназначенных для такого вида контроля, является толщиномер МТ-20Н. Он может проверять толщину немагнитных покрытий на ферромагнитной основе.

Прибор можно применять для работы в помещении, свободном от паров кислот и щелочей, при температуре окружающей среды от -10 до $+40^\circ\text{C}$, относительной влажности < 90% (при температуре $+25^\circ\text{C}$ и давлении 750 ± 30 мм рт. ст.).

Прибор позволяет проверять толщину гальванических покрытий на сталях 30ХГС, 20, 45, Ст3, ШХ15 и др. Действие его основано на регистрации ЭДС в сигнальной обмотке входного преобразователя, возникающей вследствие изменения магнитного сопротивления в цепи.

Магнитный измеритель типа ИТП представляет собой динамометр, снабженный магнитом, шкалой и номограммой. Действие прибора основано на определении изменения силы притяжения магнита к ферромагнитной подложке в зависимости от толщины немагнитной пленки. Силу притяжения фиксируют по удлинению пружины на передвижной шкале. Зависимость силы притяжения магнита от толщины пленки указана в номограмме, которой пользуются для перевода показаний шкалы измерителя. Для проверки измерителя к нему периодически прикладывают четыре эталона толщины и металлическую подложку. Разность показаний микрометра и толщиномера не должна превышать $\pm 10\%$.

50. Растворы, применяемые для травления шлифов

Металлы покрытия	Металл основы или подслоя	Состав раствора		Протравливаемый металл
		Компоненты	Содержание, г/л	
Zn, Cd и Ni	Сталь, цинк и его сплавы Медь и ее сплавы — основа и подслоя на стали, цинке и его сплавах	Ангидрид хромовый	200	Кадмий и цинк
		Натрий сернокислый	15	
Ni и Cr	Сталь	Аммиак водный	0,9 — 1*1	Медь
		Перекись водорода (3%-ная)	1*1	
Ni, Cr и Ag	Алюминий	Азотная кислота (1,41)	5 мл	Сталь
		Этиловый спирт	95 мл	
Ag	Сталь, медь и ее сплавы	Фтористоводородная кислота (0,987)	0,5 мл	Алюминий
		Дистиллированная вода	99,5 мл	
Sn	Сталь, медь и ее сплавы	Аммиак водный (0,9)	60 мл	Серебро
		Перекись водорода (3%-ная)	15 мл	
Pb	Сталь	Дистиллированная вода	25 мл	Серебро
		Пикриновая кислота	4 г	
Pb	Сталь	Этиловый спирт	96 г	Сталь
		Аммиак водный (0,9)	1*1	
Pb	Сталь	Перекись водорода (3%-ная)	1*1	Медь
		Хлорное железо	10	
Pb	Сталь	НСІ (1,19)	2 мл	Сталь
		Дистиллированная вода	95 мл	

*1 Объемные доли.

Толщиномер ИТП-1А предназначен для контроля толщины гальванических покрытий на стали, а также никеля и серебра на латуни. Работа прибора основана на использовании метода вихревых токов.

Датчик прибора представляет собой катушку индуктивности, которая питается от генератора прибора током высокой частоты. При протекании тока через катушку вокруг нее образуется электромагнитное поле. При приближении датчика к металлу это поле наводит в последнем вихревые токи.

Появившись в металле, вихревые токи образуют свое электрическое поле. Взаимодействие поля вихревых токов и поля датчика регистрируются электронной схемой прибора, усиливаются и фиксируются стрелочным индикатором.

Толщиномер «Бетамикрометр-1» предназначен для измерения толщины металлических покрытий на подложках, атомный номер Z которых отличается от атомного номера металла покрытия более чем на две единицы.

51. Области применения толщиномера «Бетамикрометр-2»

Материал подложки	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Неметаллы	+	+	+	+	+	+	+	+
Магний	+	+	+	+	+	+	+	+
Алюминий	+	+	+	+	+	+	+	+
Титан	+	+	+	+	+	+	+	+
Сталь	+	+	+	+	+	+	+	+
Ковар	+	+	+	+	+	+	+	+
Никель	+	+	+	+	+	+	+	+
Латунь	+	+	+	+	+	+	+	+
Медь	+	+	+	+	+	+	+	+
Бронза	+	+	+	+	+	+	+	+
Серебро	+	+	+	+	+	+	+	+
Олово	+	+	+	+	+	+	+	+
Свинец	+	+	+	+	+	+	+	+
Пермаллой	+	+	+	+	+	+	+	+

Обозначения: знак «+» означает, что можно применять; знак «-» означает, что применять невозможно.

Прибор состоит из пересчетного устройства ПУ-2 и датчика ДОТ-2. К выходу устройства ПУ-2 можно подключить пиропередаточное устройство типа БЗ-15 и определять толщину непосредственно в микронах. Таким толщиномером можно пользоваться в любых производственных помещениях.

Толщиномер «Бетамикрометр-2» может работать на изотопах ^{90}Sr + ^{40}V (типа БИС-М) и ^{85}Kr (типа БИК-М). В табл. 51 указаны материалы, на которых можно измерять толщину покрытия этим прибором.

Пористость покрытия

Метод наложения паст основан на химическом взаимодействии основного металла с реагентом в местах пор и других несплошностей покрытий с образованием окрашенных соединений. Этим методом определяют пористость катодных металлических покрытий на стали, меди, алюминии, цинке и их сплавах. Детали предварительно обезжиривают в спирте, бензине, трихлорэтилене и др. Пасту наносят на по-

верхность покрытия кистью, пульверизатором, а также окунающим или другими способами и выдерживают не более 10 мин. Расход пасты составляет в среднем 0,5–1 г/дм². Составы паст приведены в табл. 52.

Для определения пористости покрытий на стальной основе пасту готовят путем растворения навески а-ди-пиридила и о-фенантролина (1–2 г) в 100 мл 0,1 N раствора HCl.

В полученный раствор вводят двуокись титана (10–15 г на 10 мл раствора). Смесь тщательно перемешивают до образования однородной массы.

Пасты для определения пористости покрытий на меди и ее сплавах готовят следующим образом. В 20%-ный раствор дифенилкарбазида в ледяной уксусной кислоте (раствор 1), полученный при нагревании на водяной бане (до выпадения осадка дифенилкарбазида) вводят двуокись титана (15–30 г на 10 мл раствора). К смеси последовательно добавляют раствор персульфата аммония в аммиаке, полученный при растворении 10 г персульфата в 100 мл 100%-ного раствора аммиака (раствор 2) и глицерине. Смесь тщательно перемешивают при добавлении каждого компонента. Соотношение объемов растворов 1 и 2 может изменяться от 1:3 до 3:1. Объем глицерина должен быть равным четвертой части объемов раствора 1 и 2 и глицерина (1:1:0,5).

Пасту для определения пористости покрытий на деталях из алюминия и его сплавов готовят посредством введения двуокиси титана в 2%-ный водный раствор алюминола (15–20 г на 10 мл раствора) и 20–25%-ный раствор перекиси водорода. Соотношение объемов растворов алюминола и перекиси водорода равно 1:0,5. Смесь тщательно перемешивают.

Пасту для определения пористости покрытий на деталях из цинка и его сплавов готовят следующим образом. Сначала получают раствор дифенилтиокарбазида (0,5 г) в спирте (100 мл)

52. Составы паст для проверки пористости покрытий

Металл основы	Покрытия	Компоненты пасты	Цвет соединения
Сталь	Любое	а, а-дипиридил или о-фенантролин, соляная кислота, двуокись титана	Красный
Медь и ее сплавы	Любое, кроме Zn и Cd	Дифенилкарбазид, кислота уксусная, аммоний надсернокислый, глицерин, двуокись титана	Красно-коричневый
Цинк и его сплавы	Любое	Дифенилтиокарбазид, щелочь, пропиловый или этиловый спирт, двуокись титана	Розово-лиловый
Медь и ее сплавы	Оловянное	Кадион II, аммоний, аммиак, двуокись титана	Красный
Алюминий и его сплавы	Любое	Алюминон	

этиловом или пропиловом (раствор 1) и 0,5 н. раствор NaOH (раствор 2). В полученный раствор 1 вводят двуокись титана (20–30 г на 10 мл раствора). К смеси добавляют раствор 2. Соотношение объемов растворов 1 и 2 берут равным 1:2. Смесь тщательно перемешивают.

Цветной метод применяют для контроля микродефектов на немагнитных материалах. Метод основан на использовании способности специальной красной краски хорошо проникать в глубь поверхности дефектов, а белой краски — хорошо впитывать красную краску. После нанесения и удаления красной краски с контролируемой поверхности она сохраняется внутри дефекта. Когда на очищенную поверхность наносят белую краску, последняя впитывает из дефекта красную краску и, окрашиваясь, проявляет дефекты на поверхности детали.

Красная краска содержит 950 мл бензола, 50 мл масла МК-8, 10 г жирорастворимого темно-красного красителя (судан IV).

Белая краска для нанесения кистью состоит из коллодия на спирто-эфирной смеси (700 мл), бензола (200 мл), растворителя РДВ (100 мл), белил цинковых густотертых МО или цинковых художественных (50 г/л).

Перед контролем детали обезжиривают сначала в бензине, а затем в ацетоне. Остатки растворителей удаляют с контролируемой поверхности путем нагревания деталей: жаропрочных металлов при 200–250°C, а легкоплавких — при 80–100°C в течение 1–2 ч.

Метод наложения фильтровальной бумаги основан на химическом взаимодействии основного металла или подслоя с реагентом в местах пор и других дефектов покрытия. Бумагу накладывают на деталь таким образом, чтобы не оставалось пузырьков воздуха. После снятия бумаги с отпечатками пор (в виде точек или пятен) промывают струей дистиллированной воды и сушат на чистом стекле. Растворы для смачивания фильтровальной бумаги приведены в табл. 53.

53. Растворы, применяемые для определения пористости покрытий

Вид покрытия	Металл основы или подслоя	Состав раствора		Время выдержки, мин	Признак окончания реакции
		Компоненты	Содержание, г/л		
Cr, Ni – Cr, Cu – Ni – Cr	Сталь, медь и ее сплавы	Калий железосинеродистый	10	10	Синие точки для стали Красно-бурые точки для меди Желтые точки для никеля
		Аммоний хлористый	30		
		Натрий хлористый	60		
Ni		Калий железосинеродистый	10	5	Синие точки для стали Красно-бурые точки для меди
		Натрий хлористый	20		
Cu – Ni, Ni – Cu – Ni	Сталь	Калий железосинеродистый	10	10	Синие точки для стали
Cu		Натрий хлористый	20	20	
Sn		Калий железосинеродистый	10	60	
		Натрий хлористый	5		

Для выявления пор, проникающих до латунной основы, фильтровальную бумагу с отметками пор после промывки накладывают на чистое стекло и на нее равномерно наносят раствор железосинеродистого калия (40 г/л). При такой обработке желтые точки (следы никеля) исчезают, после чего бумагу промывают струей воды и сушат на стекле. Затем подсчитывают оставшиеся на бумаге красно-бурые и синие пятна.

Для выявления пор до никеля фильтровальную бумагу с отпечатками пор накладывают на чистое стекло и равномерно наносят раствор диметилглиоксима (2 г/л) и аммиака 125%-ный раствор 500 мл/л). После появления в местах пор точек или пятен ярко-розового цвета, характерного для никеля, фильтровальную бумагу промывают струей воды и сушат на стекле.

При такой обработке следы пор, доходящие до стали и меди, бледнеют и не мешают подсчитывать поры, доходящие до никеля.

Число пор определяют следующим образом: фильтровальную бумагу с отпечатками пор накладывают на стекло с калиброванной сеткой. Число пор подсчитывают в каждом квадрате отдельно.

ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЯ С ОСНОВОЙ

К наиболее широко применяемым относят методы полирования, крацевания, нагрева, навивки, нанесения сетки, изгиба и др.

Метод полирования. Поверхность покрытия полируют не менее 15 с. При этом применяют круги из бязи, фетра

54. Температура нагрева деталей при проверке прочности сцепления покрытия с основой

Металл основы	Температура, °С
Алюминий и его сплавы	190 ± 5
Магний и его сплавы	125 ± 5
Медь и ее сплавы	250 ± 5
Сталь и чугун	250 ± 5
Титан и его сплавы	210 ± 5
Цинк и его сплавы	140 ± 5

Примечание. Для цинковых и кадмиевых покрытий температура нагрева должна быть 180–200°С, для оловянных, свинцовых и сплавом олово — свинец — 140–160°С.

и других материалов, а также кроху и хромовую пасты. Скорость полирования 20–30 м/с. На контролируемой поверхности не должно быть вздутий или отслаивания покрытия.

Метод крацевания. Поверхность покрытия крадут не менее 15 с. Для этого применяют стальные и латунные щетки из проволоки диаметром 0,1–0,3 мм, частота вращения 1500–2800 об/мин. После крацевания на контролируемой поверхности не должно быть вздутия или отслаивания покрытия.

Метод нагрева. Детали с покрытием нагревают в течение 30–60 мин и охлаждают на воздухе. Температура нагрева деталей со всеми видами покрытий (за исключением цинковых, кадмиевых, оловянных, свинцовых и сплавом олово — свинец) приведены в табл. 54.

Метод наивки применяют для определения прочности сцепления покрытия с основой на проволоке. Проволоку диаметром < 1 мм навивают на стержень утроенного диаметра. Если диаметр проволоки больше 1 мм, то ее навивают на проволоку того же диаметра таким образом, чтобы образовалось 10–15 плотно прилегающих друг к другу витков. Пружины проволоки диаметром < 1 мм контроли-

руют выпрямлением, а диаметром > 1 мм — растягиванием пружины на двойную длину. После контроля на поверхности покрытия не должно быть отслаивания.

Метод нанесения сетки. На поверхность контролируемого покрытия стальным острием наносят 4–6 параллельных линий, доходящих до основного металла, на расстоянии 2,0–2,5 мм друг от друга и 4–6 параллельных линий, расположенных перпендикулярно первым. На контролируемой поверхности не должно быть отслаивания покрытия.

ТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЯ

Методом вдавливания алмазной квадратной пирамиды проверяют твердость не только металлов, но и гальванических покрытий. Алмазный наконечник вдавливается в испытуемый образец (изделие) под действием нагрузки P (рис. 140). После снятия нагрузки измеряют диагональ квадратного отпечатка на поверхности образца. Твердость (в кгс/мм²) определяют прибором типа ПМТ-3 путем деления нагрузки P на условную площадь боковой поверхности отпечатка.

Нагрузку выбирают таким образом, чтобы минимальная толщина образца или слоя была в 1,5 раза больше длины диагонали отпечатка. Расстояние от центра отпечатка до края образца дол-

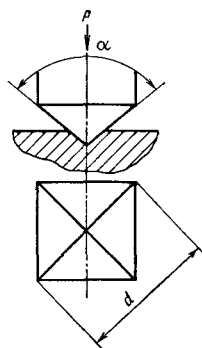


Рис. 140. Схема проверки твердости алмазной четырехгранной пирамидой

жно быть не меньше двойной длины диагонали отпечатка, а расстояние от центра отпечатка до края — не меньше двойной длины диагонали отпечатка большого размера.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЯ

К основным методам испытания износостойкости покрытия можно отнести методы абразивного истирания и сочленения (или расчленения). При испытании покрытия на **абразивное истирание** в ванну заливают дистиллированную воду и засыпают определенное количество абразива. Затем через барбатор в ванну подают очищенный сжатый воздух. Детали (предварительно взвешенные) во вращающемся колоколе или подвешенные на проволоке погружают в содержимое ванны и выдерживают в течение 1 ч, после чего их выгружают, промывают в горячей дистиллированной воде, сушат и снова взвешивают. Потеря массы, отнесенная к общей поверхности деталей, и является мерой износостойкости.

Метод сочленения (или расчленения) позволяет испытывать износостойкость покрытия, например контактных пар в электрических разъемах. Для этой цели на гнездо надевают пружину, обжимают ее до требуемого усилия (усилие проверяют калиброванным штырем под определенной нагрузкой) и сочленяют гнездо с испытуемым штырем. Количество стыковок до вскрытия основного металла (на гнезде или штыре) и есть мера износостойкости покрытия.

КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

К основным электрическим параметрам следует отнести переходное сопротивление, удельное сопротивление и пробивное напряжение гальванических или анодизационных покрытий.

Удельное электрическое сопротивление проверяют с применением одинарно-двойного электроизмерительно-

го моста типа МОД-54 с пределом измерений 10^{-5} Ом (класс точности 0,05). Допускается применять приборы других типов с тем же пределом измерения.

Контролируемое покрытие осаждают на проволоку диаметром 0,1 мм и длиной 0,2–0,5 м из материала с большим электрическим сопротивлением (константан и др.). Длину проволоки и диаметр ее измеряют до и после нанесения покрытия на оптиметре типа ИКГ.

Проволоку с покрытием обезжиривают в органическом растворителе (спирт, бензин и т. д.) и присоединяют к соответствующим клеммам моста для измерения сопротивления. Допускается производить измерения на образце, представляющем собой металлическое покрытие, отделенное от основы металла. Удельное сопротивление

$$\rho = \frac{R_n - s}{l},$$

где s — поперечное сечение покрытия, мм²; l — длина измеряемого участка проволоки, м; R_n — сопротивление покрытия, Ом.

Сопротивление покрытия (в Ом)

$$R_n = \frac{R_{\text{общ}} R_{\text{осн}}}{R_{\text{осн}} - R_{\text{общ}}},$$

где $R_{\text{общ}}$ — общее сопротивление основного металла с покрытием, Ом; $R_{\text{осн}}$ — сопротивление основного металла с учетом подслоя, Ом.

Поперечное сечение покрытия (в мм²)

$$s = \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2),$$

где D_1 и D_2 — диаметр проволоки с покрытием и без покрытия, мм.

Для измерения **переходного электрического сопротивления** контролируемое покрытие осаждают на проволоку из меди (или ее сплавов) диаметром 1 мм. Перед измерением образец обезжиривают и подключают с помощью

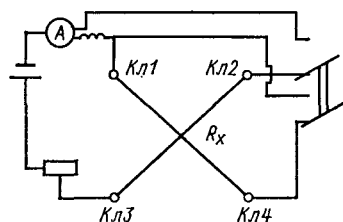


Рис. 141. Схема проверки переходного электрического сопротивления

клемм Кл 1, Кл 2, Кл 3, Кл 4 (рис. 141) к установке, состоящей из источника постоянного тока Б, амперметра, эталонной катушки реостата. С помощью специального приспособления изменяют нагрузку, действующую на верхнюю или нижнюю проволоки. Потенциометром типа Р306 или Р307 измеряют падение напряжения на зажимах эталонной катушки.

Нагрузку на контакт и силу тока устанавливают в зависимости от требований к контакту. Рекомендуемые нагрузки при измерении переходного сопротивления 10, 20, 50 и 100 гс при силе тока 50 мА. Переходное сопротивление (в Ом) определяют по формуле

$$R_x = \frac{\Delta E}{I},$$

где ΔE — падение напряжения в контакте, мВ; I — сила тока в цепи, мА. Сила тока

$$I = \frac{\Delta E_1}{R_{\text{эт}}},$$

где ΔE_1 — падение напряжения на зажимах катушки, мВ; $R_{\text{эт}}$ — сопротивление эталонной катушки, Ом (рекомендуемое значение 0,1–1,0 Ом).

КОНТРОЛЬ НАВОДОРАЖИВАНИЯ И ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Для определения наводораживания покрытий применяют метод Смяловского, основанный на использовании способности металлического катода под действием наводораживания удли-

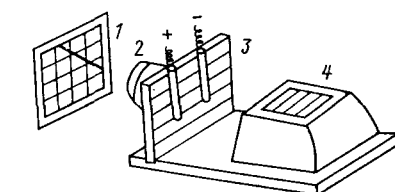


Рис. 142. Схема прибора для исследования внутренних напряжений (по Шлугеру): 1 — экран; 2 — объектив; 3 — кювета; 4 — проекционный фонарь

няться на величину, зависящую от условий электролиза. Процесс измерения сводится к определению удлинения катода, выполненного в виде спирали, имеющей семь витков. На нижний конец ее подвешивают небольшую стеклянную гирику, необходимую для придания спирали слабого напряжения. Это напряжение, деленное на площадь поперечного сечения проволоки спирали, составляет $\sim 2,5$ гс/мм². Удлинение катода измеряют с помощью катетометра.

Внутренние напряжения хромовых и других покрытий определяют методом Шлугера. Прибор состоит из узкой кюветы, изготовленной из оргстекла (высота 150 мм, длина 250 мм, ширина 10 мм). В такую кювету помещают катод в виде стальной пластины, верхний конец которой закреплен в специальном зажиме. Параллельно катоду располагают анод в виде тонкой пластины длиной 80–100 мм.

С целью устранения неравномерного распределения металла на поверхности катода последний экранируют специальной пластинкой из органического стекла, вклеенной в кювету. Равномерность распределения металла на катоде обеспечивается также малым зазором между краями катода и стенками кюветы (1 мм). Кювету с электродами помещают в диаскоп между фонарем и объективом. На экран проектируется катод (рис. 142). Отклонение катода регистрируется визуально или путем кино съемки.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Условия эксплуатации металлов и сплавов их покрытий могут быть легкими (Л), средними (С), жесткими (Ж) и особо жесткими (ОЖ). Они зависят от содержания в атмосфере коррозионно-активных реагентов, макроклимата и условий размещения изделий. Так, легкие условия — это эксплуатация и хранение изделий в закрытых помещениях с искусственно регулируемым климатом. При этом содержание коррозионно-активных агентов в атмосфере на открытом воздухе должно быть следующим: H_2S не более 4 мг/(м²·сут.) (не более 0,02 мг/м³), хлористых солей не более 0,3 мг/(м² × сут.).

Средние условия — эксплуатация и хранение изделий под навесом (при содержании H_2S не более 0,02 мг и хлористых солей менее 0,3 мг/м²·сут.) во всех климатических зонах, кроме тропической (или в закрытых помещениях при содержании H_2S , равном 4–20 мг/(м²·сут.) и хлористых солей до 2 г/(м²·сут.).

В жестких условиях предусматривается эксплуатация изделий на открытом воздухе при содержании H_2S и хлористых солей не более 2 мг/(м²·сут.) во всех климатических зонах, а также в закрытых помещениях, где этих агрессивных компонентов содержится больше указанных величин (для всех климатических зон). Особо жесткие условия характеризуют работу и хранение изделий на открытом воздухе и под

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ

навесом при содержании H_2S не более 0,2 мг/м³ и хлористых солей менее 2 г/(м²·сут.) в любых климатических зонах.

Изделия, выпускаемые промышленностью, проходят коррозионные испытания в природных условиях в той климатической среде, в которой их будут эксплуатировать или хранить.

Искусственным, или так называемым ускоренным испытаниям металлы и сплавы (их покрытия) подвергают в средах, имитирующих условия их эксплуатации. Так, например, изделия для химической промышленности испытывают в агрессивных средах (кислотах, щелочах, расплавах и т.д.) с учетом рабочих давлений, температуры, аэрации, наличия парожидкостной фазы и других факторов.

Изделия, предназначенные для эксплуатации в городской местности, проходят коррозионные испытания на устойчивость к агрессивным средам в камерах циклического воздействия тепла и влаги при концентрации сернистого газа 150–200 мг/м³. Испытания ведут при 40°C, относительной влажности 95–98% в течение 10 ч (при относительной влажности 100% и температуре 35°C в течение 2 ч).

Изделия или их узлы или детали, предназначенные для эксплуатации в условиях, при которых они могут подвергаться непосредственному облучению солнцем, должны быть устойчивы к воздействию солнечной радиации, характеризующейся верхними значениями интегральной плотности тепло-

вого потока 1125 Вт/м^2 [$0,027 \text{ кал/ (см}^2 \cdot \text{с)}$], в том числе плотности потока ультразвуковой части спектра (длина волн $280\text{--}400 \text{ нм}$) 42 Вт/м^2 [$0,001 \text{ кал/ (см}^2 \cdot \text{с)}$].

Изделия, предназначенные для эксплуатации в тропических условиях, испытывают на действие длительной влаги и грибоустойчивость при 40°C и относительной влажности $95\text{--}98\%$ в течение 56 сут. На грибоустойчивость испытывают в термокамере при 60°C в течение 4 ч; в нормальных условиях в течение 3 ч и после соответствующего осмотра в камере грибообразования (относительная влажность $95\text{--}98\%$ и температура $29 \pm 2^\circ\text{C}$).

Изделия, предназначенные для эксплуатации в морских условиях, испытывают на воздействие морского тумана при $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Морской туман создают распылением синтетического раствора. В дистиллированной воде растворяют следующие соли (в г/л):

Хлористый натрий	27
Хлористый магний	6
Хлористый кальций безводный	1
Хлористый калий	1

Раствор распыляют пульверизатором или центрифугой аэрозольного аппарата через каждый час в течение 15 мин. Туман должен обладать дисперсностью $1\text{--}5 \text{ мкм}$ (90% капель) и содержать $2\text{--}3 \text{ г/м}^3$ воды.

качественный химический анализ

Принцип анализа. Качественный химический анализ проводят для установления наличия коррозионного поражения и его вида на основании исследования продуктов коррозии. Наличие в продуктах коррозии ионов металлов различных частей корродирующего образца свидетельствует об их коррозии, а наличие ионов металлов отдельных составляющих его — об избирательной коррозии.

Однозначность результатов анализа достигается применением специфических реагентов, которые с ионами

соответствующих металлов дают соединения определенной окраски. Окрасочные соединения различных ионов с групповым реагентом могут иметь различную или одинаковую окраску. Для повышения точности реагентов применяют маскирующие средства (осадители, комплексообразователи, окислители).

Подготовка к анализу и его проведение. Сначала необходимо взять пробу. Для этого жирным карандашом или восковой палочкой проводят круг диаметром $1 \pm 0,2 \text{ см}$. На ограниченный участок наносят две-три капли раствора для снятия продуктов коррозии. Раствор с помощью пипетки перемешивают в течение 1–2 мин, переносят в небольшую фарфоровую чашку или на стекло. При наличии нерастворившихся продуктов коррозии добавляют каплю раствора соляной или азотной кислоты (1:1). Раствор анализируют, чтобы выявить компоненты.

Качественные реакции выполняют на хроматографической бумаге марки «С» или плотной фильтровальной бумаге. Из бумаги вырезают листы размером 3×3 или $4 \times 4 \text{ см}$. Фильтр разрезают на четыре части. Каждую реакцию выполняют на отдельном листе.

Иногда анализ проводят на бумаге, предварительно пропитанной раствором специфического реагента (индикаторная бумага). Тогда листы бумаги произвольной формы и размеров по одному погружают на 10 с в раствор соответствующего реагента, сушат на воздухе, вырезают листы определенного размера и хранят в закрытой темной посуде. Капли (объем $0,02\text{--}0,05 \text{ см}^3$) наносят, касаясь бумаги кончиком капилляра, т. е. не давая капле падать свободно.

При обработке хроматограммы раствором реагента-проявителя следует избегать обильного смачивания, так как в противном случае возможно размывание зон. Тонкий слой проявляющего раствора наносят на дно плоскодонного сосуда или на стекло. Хромато-

грамму обрабатывают с одной (нижней) стороны наложением ее на слой раствора-проявителя.

Определение ионов алюминия. Продукты коррозии снимают $0,5\text{--}1 \text{ н.}$ раствором едкого натра. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора алюминия. В присутствии ионов алюминия появляется красно-малиновое пятно соединений алюминия с алюминоном.

Ионы алюминия обнаруживают и следующим образом: на бумагу наносят каплю анализируемого раствора и в течение 30 с держат над сосудом с концентрированным раствором аммиака. Затем наносят каплю раствора ализарина и опять в течение 30 с обрабатывают парами аммиака. В присутствии ионов алюминия на фиолетовом фоне появляется красное пятно трудно растворимого соединения алюминия с ализарином.

Для обнаружения ионов алюминия в присутствии ионов меди на бумагу наносят каплю раствора железистосинеродистого калия, каплю анализируемого раствора, каплю сернистого натрия и четыре-пять капель $0,5\text{--}1\%$ -ного раствора соляной кислоты. Хроматограмму обрабатывают раствором ализарина и выдерживают в течение 30 с, как указано выше. В присутствии ионов алюминия появляется красно-розовое пятно.

Определение ионов вольфрама. Продукты коррозии снимают $0,5 \text{ н.}$ раствором едкого натра. На бумагу наносят каплю концентрированного раствора соляной кислоты, затем каплю анализируемого раствора и каплю раствора двухлористого олова. В присутствии ионов вольфрама появляется синее пятно пятиокси вольфрама, окраска которого усиливается от действия концентрированной соляной кислоты.

Определение ионов трехвалентного железа. Продукты коррозии снимают $0,1 \text{ н.}$ раствором HCl или HNO_3 . На бумагу наносят каплю анализируемого

раствора, затем каплю раствора роданида аммония или роданида калия. В присутствии ионов трехвалентного железа появляется красно-коричневое пятно роданида железа.

Определение ионов двухвалентного железа. Продукты коррозии растворяют $0,1 \text{ н.}$ раствором HCl или HNO_3 . На бумагу наносят каплю раствора железосинеродистого калия, затем каплю анализируемого раствора. В присутствии ионов двухвалентного железа появляется синее пятно турбулентной сини.

При отсутствии никеля наличие ионов Fe^{2+} проверяют диметилглиоксимом (появляется красно-розовое пятно комплекса железа с диметилглиоксимом).

Определение ионов золота. Продукты коррозии снимают $0,5\text{--}1 \text{ н.}$ раствором HCl или HNO_3 . На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора хлористого олова. В присутствии ионов золота появляется лилово-коричневое пятно адсорбционного соединения золота и оловянной кислоты.

Для определения ионов золота в присутствии ионов палладия на бумагу наносят каплю раствора диметилглиоксима, затем каплю анализируемого раствора и две-три капли воды. Хроматограмму обрабатывают раствором хлористого олова. При наличии ионов золота появляется лилово-коричневое пятно.

Определение ионов кадмия. Продукты коррозии снимают $0,1 \text{ н.}$ раствором HCl или 10% -ным раствором хлористого аммония. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора сернистого натрия. При наличии ионов кадмия появляется желтое пятно сульфида кадмия.

Определение ионов кобальта. Продукты коррозии снимают $0,5 \text{ н.}$ раствором HCl или HNO_3 . В белый фарфоровый тигель объемом $2\text{--}5 \text{ см}$ помещают каплю анализируемого раствора, затем одну-две капли роданида

того аммония. При наличии ионов кобальта появляется сине-голубое пятно комплекса кобальта с роданидом.

Для обнаружения ионов кобальта в присутствии железа в белый фарфоровый тигель объемом 2–5 см³ помещают каплю анализируемого раствора, затем каплю насыщенного водного раствора фтористого натрия, две-три капли раствора роданистого аммония. При наличии ионов кобальта появляется сине-голубое пятно.

Определение ионов меди. Продукты коррозии снимают 0,1 н. раствором соляной кислоты, ингибированным уротропином. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора α – бензоинноксима. При наличии ионов меди появляется салатно-зеленое пятно медной соли α -бензоинноксима.

Для обнаружения ионов меди в присутствии ионов железа и никеля на бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем четыре-пять капель воды. Хроматограмму обрабатывают раствором дифенилтиокарбазида. При наличии ионов меди, никеля и железа вблизи центра пятна появляется серо-зеленая или зеленая зона соединения меди, а дальше – сине-фиолетовая зона соединения никеля. Ионы железа с дифенилтиокарбазидом окраску пятна не изменяют.

Определение ионов молибдена. Продукты коррозии снимают 0,1 н. раствором едкого натра. На бумагу, пропитанную раствором этилсантагената калия, наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю 1 н. раствора HCl. При наличии ионов молибдена появляется красное пятно этилксантогената молибдена.

Определение ионов никеля. Продукты коррозии снимают 0,1 н. раствором HCl или HNO₃. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора диметилглиоксима. При наличии ионов никеля появляется красно-розовое пятно. В присутствии

ионов меди и железа никель обнаруживают следующим образом: на бумагу наносят каплю 10%-ного водного раствора фосфорнокислого двухзамещенного натрия, затем каплю анализируемого раствора и каплю фосфорнокислого двухзамещенного натрия. Пятно обрабатывают диметилглиоксимом и после выдержки над концентрированным раствором аммиака, погружают в 5–10%-ный раствор перекиси водорода. При наличии ионов никеля на периферии появляется красно-розовая зона диметилглиоксимата никеля.

Определение ионов олова. Продукты коррозии снимают 1 н. раствором уксусной кислоты. В анализируемый раствор, находящийся на стекле, помещают кусочек магниевой стружки. Каплю полученного раствора наносят на бумагу, пропитанную раствором сулемы. При наличии ионов олова появляется черно-коричневое пятно металлической ртути.

Определение ионов палладия. Продукты коррозии снимают 1 н. раствором HCl или HNO₃. На бумагу наносят каплю раствора диметилглиоксима, затем каплю анализируемого раствора. При наличии ионов палладия появляется желтое пятно.

Определение ионов платины. Продукты коррозии снимают 0,5–1 н. раствором соляной кислоты. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора хлористого олова. При наличии ионов платины появляется желто-оранжевое пятно соединения двухвалентной платины. Для обнаружения ионов платины в присутствии палладия на бумагу наносят каплю раствора диметилглиоксима, затем каплю анализируемого раствора, четыре-пять капель 1–2%-ного раствора соляной кислоты. Хроматограмму обрабатывают раствором иодистого калия. При наличии ионов платины и палладия в центре пятна появляется желтая зона соединения палладия, а на периферии – розово-лиловая зона комплекса платины.

Определение ионов родия. Продукты коррозии снимают 0,5–1 н. раствором соляной кислоты. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора хлористого олова. При наличии ионов родия появляется желтое пятно продуктов восстановления родия. Для обнаружения ионов родия в присутствии золота, платины, палладия на стекло помещают две-три капли анализируемого раствора и крупинку сульфида кадмия, перемешивают в течение 2–3 мин. Затем на бумагу наносят каплю фильтрата и четыре-пять капель воды. Хроматограмму обрабатывают раствором хлористого олова. При наличии ионов родия появляется желтая зона продуктов его восстановления.

Определение ионов свинца. Продукты коррозии снимают 1–1,5 н. раствором уксусной кислоты. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора иодистого калия. При наличии ионов свинца появляется желтое пятно иодида свинца.

Определение ионов серебра. Продукты коррозии снимают 0,1–0,5 н. раствором HNO₃. На бумагу, пропитанную раствором п-диметиламинобензил-иденроданида, наносят каплю анализируемого раствора. При наличии ионов серебра образуется красно-фиолетовое пятно. Для обнаружения ионов серебра в присутствии меди и свинца на бумагу наносят каплю раствора хромовокислого калия, затем каплю анализируемого раствора, каплю концентрированного раствора аммиака. Пятно обрабатывают уксусной кислотой.

Определение ионов титана. Продукты коррозии снимают 2 н. раствором серной кислоты. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю раствора перекиси водорода. При наличии ионов титана появляется желтое пятно надтитановой кислоты. Для обнаружения ионов титана в присутствии железа на бумагу наносят каплю анализируемого раствора, затем одну-две капли раствора двуххлористого

олова, каплю раствора хроматроновой кислоты. В присутствии ионов титана появляется буровато-красное пятно.

Определение ионов хрома. Продукты коррозии снимают 0,5 н. раствором соляной или азотной кислоты. К капле анализируемого раствора, находящейся на стекле, добавляют каплю 10%-ного водного раствора или несколько кристаллов надсернокислого аммония, затем одну-две капли 10%-ного раствора азотнокислого серебра и две-три капли дифенилкарбазида. При наличии ионов хрома появляется сиреневое пятно.

Определение ионов цинка. Продукты коррозии снимают 0,5–1 н. раствором едкого натра. На бумагу наносят каплю анализируемого раствора и обрабатывают раствором дифенилтиокарбазида. При наличии ионов цинка появляется яркое розовое пятно. Для обнаружения ионов цинка в присутствии кадмия, меди, железа, никеля, свинца и олова на бумагу наносят каплю 0,5 н. раствора едкого натра, затем каплю анализируемого раствора и четыре-пять капель щелочи. Хроматограмму обрабатывают раствором дифенилтиокарбазида. При наличии ионов цинка на периферии пятна появляется розовая или розово-фиолетовая зона соединения цинка.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Принципы проведения анализа. Количественный анализ проводят для установления степени коррозионного поражения. При этом сравнивают окраски индикаторной бумаги или раствора по соответствующим методикам.

Анализируемый и стандартный растворы подвергают строго одинаковой обработке (по характеру, продолжительности и последовательности операций). При этом концентрацию анализируемого раствора считают равной концентрации стандартного раствора, дающего одинаковую с ним окраску (по интенсивности и тону).

Для снятия продуктов коррозии применяют те же растворы, что и при качественном анализе (не более 2 см³ на 1 см² анализируемой поверхности). Продукты коррозии удаляют посредством погружения исследуемого образца в перемешиваемый раствор на 5–15 мин. Если продукты коррозии не снимаются, то применяют катодную обработку в тех же растворах, но в гальванической ячейке с нерастворимыми анодами в течение 20–40 мин при катодной плотности тока 100–150 мА/дм². В случае неполного снятия продуктов коррозии увеличивают продолжительность катодной обработки до 60 мин и катодную плотность тока до 200 мА/дм². После обработки током продукты коррозии смывают в этом же растворе, протирая палочкой с резиновым наконечником в течение 3 мин, затем раствор и осадок переносят в стакан или фарфоровую чашку, осадок растворяют и проводят анализ этого раствора.

По результатам количественного анализа вычисляют: степень коррозионного поражения (в г/см²)

$$K = \frac{CV}{S};$$

среднюю скорость коррозии (в г/см²) × ед. времени

$$K' = \frac{K}{t};$$

глубину проникновения коррозии (в см × ед. времени)

$$P = \frac{K}{td},$$

где C — концентрация ионов определяемого металла в анализируемом растворе, г/см³. Для сплавов значение C принимают равным наибольшему значению концентрации ионов отдельных компонентов сплава; V — объем анализируемого раствора, см³; S — анализируемая поверхность, см²; t — продолжительность испытаний, годы, месяцы, сутки и т. д.; d — плотность материала образца, г/см³.

Для образца с металлическим покрытием дополнительно вычисляют среднее уменьшение толщины (в см) покрытия

$$\Delta\mu = \frac{C_m V}{S d_m},$$

где C_m — концентрация ионов; d_m — плотность материала покрытия образца.

По результатам количественного анализа можно судить о скорости, характере и механизме коррозионного разрушения образцов; о влиянии контактов различных металлических и неметаллических материалов на скорость и характер разрушения.

Никель. Продукты коррозии с анализируемой поверхности снимают 0,5 н. раствором HCl или HNO₃ (как указано ранее). Затем определяют содержание никеля в анализируемом растворе. Половину полоски индикаторной бумаги на 1 с погружают в анализируемый раствор (для приготовления индикаторной бумаги используют насыщенный раствор диметилглиоксима в этиловом спирте). Затем в течение 10–12 с ее держат на фильтровальной бумаге в вертикальном или слегка наклонном положении (для стекания избытка раствора) и в течение 30 с над концентрированным раствором аммиака.

Подобную операцию выполняют и со стандартным раствором. Содержание никеля в анализируемом растворе определяют подбором стандартного раствора, дающего окраску, одинаковую с окраской анализируемого раствора. Для приготовления стандартных растворов никеля используют хлористый никель (NiCl₂ · 6H₂O), взятый из такого расчета, чтобы получить в заданном объеме раствор, содержащий 1 мг/см³ никеля. Его растворяют в 0,5 н. растворе HCl или HNO₃. Например, для приготовления 100 см³ раствора используют 0,4049 г хлористого никеля. Расчет: молекулярная масса

NiCl₂ · 6H₂O = 237,7 (58,7 мг Ni); следовательно, для приготовления 100 см³ раствора, содержащего 1 мг/см³ никеля, понадобится хлористого никеля

$$x = \frac{237,7 \cdot 100}{58,7} = 0,4049 \text{ г.}$$

Из полученного раствора готовят стандартные растворы. Для разбавления применяют 0,5 н. раствор HCl или HNO₃.

Сталь 12X18H10T, 14X17H2, 95X18, 30X13. Продукты коррозии с анализируемой поверхности снимают 0,5 н. раствором HCl или HNO₃. Содержание железа в анализируемом растворе определяют посредством погружения в него индикаторной бумаги и сравнения ее окраски с окраской такой же бумагой, погружаемой в стандартный раствор. Для приготовления бумаги используют 10%-ный водный раствор сульфасалициловой кислоты. При наличии железа индикаторная бумага окрашивается в желтый цвет.

Для приготовления стандартных растворов 1 мг/см³ стали растворяют при нагревании в минимальном объеме (3–10 см³) концентрированной соляной кислоты. Если сталь не растворяется, то добавляют такой же объем (3–10 см³) концентрированного раствора HNO₃. После упаривания (не досуха) и обработки двумя порциями воды по 3–5 см³ (каждый раз упаривают не досуха) раствор переносят в мерную колбу и доводят объем до метки, добавляя 0,5 н. раствор HCl или HNO₃. Разбавляя полученный раствор, готовят стандартные растворы с содержанием сплава 0,01–0,08 мг/см³ (через 0,01 мг). Для разбавления применяют 0,5 н. раствор HCl или HNO₃.

Сталь с цинковым покрытием. Продукты коррозии удаляют 5%-ным раствором уксуснокислого аммония. Индикаторную бумагу для обнаружения железа готовят как указано ранее, а для обнаружения цинка — берут раст-

вор, содержащий 0,3–0,5 г дифенилкарбазона в 100 см³ этилового спирта.

Стандартный раствор готовят путем растворения 1 мг/см³ цинка в 5%-ном растворе уксуснокислого аммония. Концентрацию цинка в исходном растворе проверяют титрованием трилоном Б. Разбавляя полученный раствор, готовят стандартные растворы с содержанием цинка от 0,01 до 0,08 мг/см³. Для разбавления применяют 5%-ный раствор уксуснокислого аммония.

Сталь с кадмиевым покрытием. Продукты коррозии снимают 0,1 н. раствором уксусной кислоты. Для приготовления индикаторной бумаги используют 0,5%-ный стандартный раствор кадмиона ИРЕА. Для получения стандартного раствора кадмия 3CdSO₄ × 8H₂O растворяют в 0,1 н. растворе уксусной кислоты. Разбавляя его 0,1 н. раствором уксусной кислоты, готовят стандартные растворы с содержанием кадмия от 0,01 до 0,08 мг/см³.

Ковар с никелевым или никель-хромовым покрытием. В белую фарфоровую чашку диаметром 5–8 см наливают 1 см³ анализируемого раствора, добавляют 20–50 мг тонко растертого порошка фтористого натрия и 2 см³ насыщенного раствора роданида аммония в ацетоне. Голубую окраску полученного раствора сравнивают с окраской стандартных растворов, обработанных аналогичным образом.

Медь с никелевым или никель-хромовым покрытием. Продукты коррозии снимают 0,5 н. раствором соляной кислоты, ингибированным уротропином. Для насыщения бумаги используют 10%-ный водный раствор диэтилдитиокарбоната натрия.

При наличии никеля часть анализируемого раствора (2–5 см³) насыщают порошком трилона Б (20–50 мл), который добавляют в анализируемый раствор. Раствор тщательно перемешивают. Затем им обрабатывают индикаторную бумагу. При наличии меди образуется соединение, окрашенное в желто-коричневый цвет.

Для приготовления стандартных растворов меди 1 мг/см^3 хлорной меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворяют в воде. Из полученного раствора готовят растворы, содержащие $0,01 - 0,1 \text{ мг/см}^3$ меди, разбавляя $0,5 \text{ н.}$ раствором HCl .

Медь с оловянным покрытием. Продукты коррозии снимают $0,5 \text{ н.}$ раствором H_2SO_4 или $0,5 \text{ н.}$ раствором HCl , ингибированным уротропином. Для приготовления стандартных растворов олова хлористое олово растворяют в $0,5 \text{ н.}$ растворе соляной кислоты. Из полученного раствора готовят стандартные растворы с содержанием олова $0,005 - 0,05 \text{ мг/см}^3$.

При наличии меди в анализируемом растворе ее маскируют тиомочевинной. Для этого $10 - 30 \text{ мг}$ тонко растертой тиомочевины добавляют в анализируемый раствор и интенсивно перемешивают с 1 см^3 этого раствора в фарфоровой чашке диаметром $5 - 8 \text{ см}$, затем добавляют 1 см^3 буферного раствора и 1 см^3 гематоксилина. Контрольная проба имеет желтую окраску.

Латуни с никелевым или никель-хромовым покрытием. Продукты коррозии снимают $0,5 \text{ н.}$ раствором соляной кислоты, ингибированным уротропином. Для обнаружения цинка используют $0,2 \text{ н.}$ раствор NaOH . Для нейтрализации кислого раствора и создания необходимой щелочности применяют 5 н. раствор NaOH . Содержание цинка определяют методом сравнительного колориметрирования лилово-розовой окраски дитизоната цинка в анализируемом и стандартных растворах.

Для приготовления стандартных растворов цинка хлористый цинк растворяют в воде. Если раствор мутный, то добавляют одну-две капли концентрированного раствора HCl . Концентрацию цинка в исходном растворе проверяют титрованием трилоном Б. Из полученного раствора готовят стандартные растворы с содержанием цинка от $0,005$ до $0,06 \text{ мг/см}^3$, разбавляя $0,2 \text{ н.}$ раствором NaOH .

Для приготовления раствора дитизоната ($0,5 \text{ г}$ на 100 см^3 раствора) растворяют в хлороформе.

Цинк обнаруживают следующим образом. К остатку кислого раствора добавляют 5 н. раствор NaOH , чтобы получить раствор, содержащий $0,2 \text{ г экв/дм}^3 \text{ NaOH}$ ($0,2 \text{ н.}$ раствор). Подставляя значения концентраций исходного раствора кислоты ($0,5 \text{ н.}$) и конечного раствора щелочи ($0,2 \text{ н.}$), получают (в см^3)

$$V_{\text{щел}} = \frac{0,7 V_{\text{кисл}}}{N_{\text{щел}} - 0,2}.$$

Если при нейтрализации кислого раствора щелочью выпадает осадок, ему дают отстояться в течение 30 мин , а затем фильтруют через плотный фильтр.

Осадок на фильтре промывают в $0,2 \text{ н.}$ растворе щелочи, смешивая основной фильтрат с промывной жидкостью. Полоску бумаги погружают на 1 с последовательно в анализируемый раствор и в раствор дитизоната в хлороформе. Окраски сравнивают с окраской стандартного раствора.

РАСТВОРЫ

Для приготовительных операций

Растворы для обезжиривания готовят последовательным растворением всех компонентов в теплой воде. Твердый едкий натр (или жидкий $42 - 50\%$ -ной концентрации) растворяют в герметически закрытых специальных аппаратах. В приготовленный раствор добавляют поверхностно-активное вещество.

Корректирование растворов производят не реже 1 раза в месяц по данным химического анализа на содержание едкого натра, кальцинированной соды и тринатрийфосфата или других компонентов. Поверхностно-активное вещество добавляют в раствор периодически.

Растворы для травления стальных деталей готовят исходя из плотности серной или соляной кислот. В приготовленный раствор кислоты добавляют при перемешивании катапин марки К-И-1, уротропин или другой ингибитор. Раствор корректируют, добавляя смесь кислоты с ингибитором.

Раствор для травления деталей из меди и ее сплавов готовят, осторожно добавляя в азотную кислоту серную, а затем необходимое количество хлористого натрия. При накоплении в растворе более 20 г/л меди травильный раствор заменяют новым.

Раствор для травления литейных алюминиевых сплавов готовят растворением в теплой воде гидрата окиси кальция ($4 - 5 \text{ г/л}$); pH $11,5 - 13,5$. После обработки 15 дм^2 поверхности в 1 л раствора последний подлежит замене.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И КОРРЕКТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Раствор для осветления литейных алюминиевых деталей готовят, осторожно наливая фтористоводородную кислоту в азотную. Замену раствора производят в зависимости от продолжительности электролиза.

Раствор для травления деталей и сборочных единиц из меди и ее сплавов, паянных мягкими припоями, готовят следующим образом. В раствор, содержащий 262 г/л уксусной кислоты, вводят при непрерывном перемешивании 840 г/л фосфорной кислоты. Перекись водорода (100 г/л) вводят непосредственно перед загрузкой деталей в раствор.

Раствор для активирования. В раствор, содержащий 100 г/л соляной кислоты, вводят при непрерывном перемешивании 50 г/л уротропина. Перемешивание продолжают до полного растворения последнего. Полученный раствор выдерживают при комнатной температуре в течение суток. В это время происходит взаимодействие соляной кислоты с уротропином.

Растворы для подготовки титана и его сплавов. Раствор для снятия окисной пленки готовят исходя из плотности азотной кислоты. В полученный раствор добавляют при перемешивании фтористый аммоний. Раствор заменяют по мере загрязнения.

Для гидридной обработки растворов готовят исходя из плотности серной кислоты. В приготовленный раствор небольшими порциями добавляют натрий хлористый, предварительно растворив его в воде. Для приготовления такого раствора используют химически чистые кислоты.

Растворы для травления и осветления готовят исходя из плотности азотной и фтористоводородной кислот и используют до резкого ухудшения качества травления и осветления.

Раствор для гидридно-цинкатной обработки готовят следующим образом. К металлическому цинку (в виде стружки) постепенно, небольшими порциями при тщательном перемешивании вводят необходимое количество фтористоводородной кислоты. Раствор со стружкой периодически через 30–60 мин перемешивают. Через сутки в раствор добавляют этиленгликоль и тщательно перемешивают, затем дают отстояться осадку, раствор фильтруют и анализируют.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ для ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Электролиты цинкования. В минимальном количестве воды растворяют цианистый натрий и едкий натр. Окись цинка разводят в небольшом количестве воды до пастообразного состояния и постепенно при тщательном перемешивании добавляют ее в раствор цианистого натрия. После растворения основной массы окиси цинка вводят раствор едкого натра и тщательно перемешивают. Полученный раствор декантируют в рабочую ванну, добавляют в него водный раствор сернистого натрия и глицерина и доливают до заданного объема. Электролит корректируют не реже 2 раз в месяц.

Аммикатный электролит готовят растворением хлористого аммония в горячей воде и уротропина в холодной. В процессе растворения хлористого аммония температура электролита понижается. Растворы соединяют, подогревают до 70–80°C, добавляют 25%-ный аммиак из расчета 100 мл/л и при интенсивном перемешивании всыпают окись цинка.

В случае приготовления электролита с борной кислотой в горячей воде (90–95°C) растворяют хлористый ам-

моний и отдельно борную кислоту, затем в раствор хлористого аммония вводят окись цинка и добавляют раствор борной кислоты. Клей заливают холодной водой на 24 ч, нагревают до 60–80°C и полученную равномерно размешанную коллоидную массу выливают в отфильтрованный раствор. После этого доливают ванну водой до заданного объема. Электролиты корректируют не реже 2 раз в месяц. Вредными примесями в них являются железо (3 г/л) и медь (0,2 г/л).

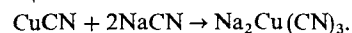
Сульфатный электролит. Сульфаты цинка, натрия и аммония растворяют в горячей воде, фильтруют растворы в ванну и доливают водой до рабочего объема. Декстрин разводят в холодной воде при тщательном перемешивании, нагревают до 60–80°C и переливают в ванну через мелкую сетку. Значение pH корректируют добавлением H₂SO₄. Приготовленный таким образом электролит прорабатывают при $i_k = 0,2 \div 0,3$ А/дм².

Электролиты кадмирования. Для сульфатно-аммониевого электролита в горячей воде (70–80°C) растворяют отдельно сернокислый аммоний, сернокислый кадмий и уротропин. Полученные растворы фильтруют и в ванну добавляют раствор диспергатора НФ марки Б, затем тщательно перемешивают и определяют pH. Для понижения pH добавляют 3%-ный раствор серной кислоты (до получения pH=5). Вещество ОП-10 предварительно растворяют в теплой воде и вводят непосредственно в рабочую ванну. Объем ванны доводят до определенного уровня и анализируют. Вредными примесями являются свинец, олово, мышьяк, сурьма (0,02 г/л каждого), никель, железо (0,5 г/л каждого).

Цианистый электролит готовят растворением в минимальных количествах воды цианистого натрия, едкого натра, сернокислого натрия и сернокислого никеля. Окись кадмия растворяют аналогично окиси цинка. После полного ее растворения добавляют раствор ед-

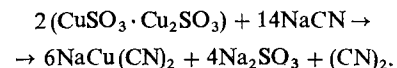
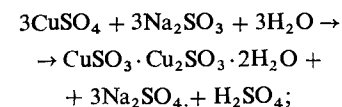
кого натра (если электролит готовят из окиси кадмия), а затем растворы сернокислого натрия и сернокислого никеля. Раствору дают отстояться и декантируют его в рабочую ванну. Вредными примесями являются серебро, свинец, олово, сурьма (0,05 г/л каждого), мышьяк (0,005 г/л); содержание карбонатов не должно превышать 100 г/л.

Электролиты меднения. Цианистый натрий растворяют в воде и при перемешивании в раствор вводят цианистую медь. При этом образуется комплексная медно-цианистая соль по реакции



Цианистый натрий вводят в соответствии с рецептурой. После отстаивания раствор декантируют в рабочую ванну, вводят остальные компоненты, предварительно растворенные в воде. Затем раствор перемешивают и прорабатывают при плотности тока 0,2–0,3 А/дм² до получения качественного покрытия.

При отсутствии цианистой меди электролит следует готовить на основе соли Швевеля, получаемой в результате взаимодействия сернокислого натрия с раствором сернокислой меди по уравнению



В этом случае для приготовления электролита в горячей воде (60–70°C) растворяют сернистоокислый натрий, к нему постепенно при интенсивном перемешивании добавляют раствор сернокислой меди, нагретой до той же температуры. При этом выпадает в осадок соль Швевеля, а раствор обесцвечивается. Раствор сливают, а осадок 2–3 раза промывают теплой водой. Далее отдельно растворяют в теплой

воде (30–40°C) цианистый натрий и постепенно добавляют раствор к осадку соли Швевеля до полного растворения последней.

Железистосинеродистый электролит готовят на основе соли Швевеля. Свежесоздавшую соль Швевеля промывают слабым (8 г/л) раствором едкого кали, для чего раствор щелочи добавляют в соль Швевеля, хорошо перемешивают и выдерживают в течение 2 ч; затем раствор декантируют. Одновременно с этим растворяют железистосинеродистый калий, раствор доводят до кипения и при перемешивании вводят в него раствор соли Швевеля. Полученную массу кипятят 40 мин и вводят концентрированный раствор едкого кали, нагретый до кипения. После этого смесь продолжают кипятить в течение 4 ч. Горячий раствор фильтруют в рабочую ванну через фильтр из сукна, вводят сегнетову соль (виннокислый калий — натрий) и разбавляют водой до рабочего уровня.

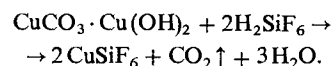
Пирофосфатный электролит готовят растворением в теплой воде медного купороса и при интенсивном перемешивании введением в него сухого размельченного пирофосфата натрия до образования комплексной соли пирофосфата меди. В полученный раствор добавляют двузамещенный фосфорнокислый натрий, растворенный в теплой воде, или азотно-кислый калий в зависимости от состава электролита. Корректируют электролит 2 раза в месяц.

Для сернокислого электролита медный купорос растворяют в горячей воде и фильтруют в рабочую ванну. После остывания вводят серную кислоту и разбавляют водой до заданного объема. Вредной примесью является железо (> 20 г/л).

Этилендиаминовый электролит готовят растворением сернокислой меди в горячей воде с последующим охлаждением до 40–45°C. Затем растворяют этилендиамин в количестве 550–750 мл/л (20%) или 150–200 мл/л

(70%). Раствор приобретает сине-фиолетовый цвет. Затем в него осторожно при перемешивании добавляют 50–60 г/л H_2SO_4 . Электролит прорабатывают при рабочей плотности тока до $\text{pH} = 7 \div 7,8$.

Кремнефтористый электролит. Основную углекислую медь растворяют в 100%-ной кремнефтористой кислоте. При этом образуется кремнефтористая медь по реакции



Электролиты никелирования. Соли, входящие в состав электролитов никелирования, растворяют в теплой воде, а борную кислоту и фтористый натрий в кипящей. Растворы декантируют в рабочую ванну и доливают водой до нужного уровня. Полученный электролит тщательно перемешивают и определяют pH. Для повышения pH в электролит осторожно при интенсивном перемешивании добавляют 0,3%-ный раствор едкого натра, а для понижения pH 1 н. раствор серной кислоты (1 мл/л).

После приготовления электролиты подвергают химической и селективной очистке. Химическая очистка заключается в добавлении 2 мл/л перекиси водорода при pH-5 и в интенсивном перемешивании раствора в течение 30 мин с последующим добавлением 3 г/л активированного угля и перемешиванием раствора сжатым воздухом. После этого раствор фильтруют в рабочую ванну так, чтобы не взмучивался шлам, находящийся на дне. После химической очистки электролит прорабатывают при плотности тока 0,1–0,2 А/дм², энергично перемешивая сжатым воздухом до получения светлого никелевого покрытия.

Расход добавок, определяемый по количеству электричества, прошедшего через электролит (в г/А·ч):

Бутиндиол	0,04
Формалин	0,04
Нафталли	1,5
Дисульфокислоты динатриевая соль	0,5
Надсернистый калий	0,5

Сульфенол добавляют 1 раз в сутки, хлорамин Б-1 раз в неделю. Концентрацию водородных ионов контролируют ежедневно. Вредными примесями в электролите никелирования являются железо (> 0,2 г/л), медь (> 0,01 г/л) и цинк (> 0,01 г/л).

Электролиты хромирования. Хромовый ангидрид растворяют непосредственно в рабочей ванне. Раствору дают отстояться и проверяют содержание хромового ангидрида и серной кислоты. При составлении саморегулирующегося электролита в ванну с раствором хромового ангидрида для нейтрализации избытка сульфатов небольшими порциями (во избежание бурного вспенивания раствора) вводят карбонат стронция (1,53 г на 1 г серной кислоты), при этом в растворе образуется 1,9 г сернокислого стронция.

Недостающее количество сернокислого стронция и кремнефтористый калий вводят согласно рецептурным данным. Нагретый до 50–60°C раствор периодически (2–3 раза в час) перемешивают в течение 10–12 ч, взмучивая осадок.

Для приготовления электролита черного хромирования взятые компоненты растворяют в воде. В раствор хромового ангидрида при перемешивании добавляют раствор уксуснокислого бария и азотнокислого натрия. При составлении электролита учитывают, что фтористоводородную или борную кислоту в растворы вводят в последнюю очередь. Приготовленные электролиты прорабатывают под током (5–10 А·ч).

Количество железа в электролитах не должно превышать 15 г/л, если содержание трехвалентного хрома в электролите выше допустимого, то электролит прорабатывают при максимальной катодной и наименьшей анод-

ной плотности. Саморегулирующийся электролит корректируют 1 раз в месяц сернокислым стронцием (1 г/л) и кремнефтористым калием (6 г/л).

Электролиты оловянирования. При составлении щелочного электролита олово в виде станната натрия или хлорида растворяют в небольшом количестве воды. Одновременно растворяют щелочь и добавляют половину расчетного количества перекиси водорода. Затем вводят раствор олова при интенсивном перемешивании, добавляют перекись водорода и уксуснокислый натрий.

Раствору дают отстояться, декантируют его в рабочую ванну и доводят до заданного объема водой. После этого электролит энергично перемешивают и прорабатывают при соотношении анодной и катодной плотностей тока, равном 1:3, до появления на анодах золотистой пленки.

Для кислого электролита сернокислое олово растворяют, перемешивая в воде, в подкисленной серной кислоте. Дав раствору отстояться в течение 10–12 ч, его фильтруют в ванну и добавляют серную кислоту до нормы. Отдельно растворяют сернокислый натрий и фильтруют раствор в ванну. После этого добавляют вещество ОС-20, предварительно растворенное в горячей воде. Электролит тщательно перемешивают и прорабатывают при $i_k = 0,1 \div 0,2$ А/дм² до получения светлого и плотного осадка. Добавляя вещество ОС-20, корректируют электролит в зависимости от внешнего вида покрытия.

Электролиты для покрытий сплавом олово-висмут. При тщательном перемешивании в воду вводят небольшими порциями серную кислоту (плотность 1,84) и растворяют сернокислое олово и хлористый натрий. После этого в небольшом количестве электролита растворяют сернокислый висмут, взятый в виде сухой соли. Содержимое тщательно перемешивают и выливают в готовый раствор. Затем вводят

вещество ОС-20, предварительно растворенное в теплой воде. Электролиту дают отстояться в течение 12 ч, декантируют в рабочую ванну и прорабатывают в течение 3–4 ч при плотности тока 0,5–1 А/дм².

Электролит для блестящего покрытия сплавом олово – висмут готовят следующим образом. В дистиллированную воду, перемешивая, вводят серную кислоту и небольшими порциями сернокислое олово, предварительно растворив его. В полученный раствор добавляют вещество ОС-20 (как указано выше), формалин, хлористый натрий и продукт конденсации. Последним вводят сернокислый висмут, растворенный в небольшом количестве электролита. Раствор тщательно перемешивают.

Продукт конденсации готовят специально. Для приготовления 1 л продукта смешивают 730 мл ацетона с 330 мл гидрата окиси аммония и 400 мл 50%-ного раствора едкого натра. К смеси в вытяжном шкафу добавляют по каплям, непрерывно перемешивая и охлаждая до 30°C, 400 мл уксусного альдегида. Ампулы с уксусным альдегидом предварительно охлаждают в холодной воде до температуры 15–18°C (температура кипения альдегида 22°C).

При добавлении уксусного альдегида к смеси происходит реакция конденсации и образуется продукт коричневого цвета. Через 5–10 мин продукт разделяется на два слоя: верхний – коричневатый и нижний – почти бесцветный. Бесцветный слой – это раствор едкого натра, его можно использовать вторично. Верхний слой – нейтрализованный продукт конденсации должен быть светлокоричневым и прозрачным.

Продукт сохраняют в закрытых бутылках темного цвета.

Формалин, вещество ОС-20 и продукт конденсации добавляют в электролит в зависимости от внешнего вида покрытия после пропускания тока 15–

18 А·ч в количестве, равном половине первоначального.

Электролиты для покрытий сплавом олово — свинец. Необходимое количество борфтористоводородной кислоты разделяют на две части. Одну часть насыщают свинцом путем введения предварительно смоченных водой солей свинца (окиси свинца или углекислого свинца). Другую часть борфтористоводородной кислоты насыщают оловом. Для этого смоченную водой углекислую медь вводят в кислоту небольшими порциями при постоянном перемешивании. Образуется раствор борфтористоводородной меди. В полученный раствор борфтористоводородной меди, подогретой до 50—55°C, вводят металлическое олово в виде гранул или стружки.

Для ускорения реакции количество олова увеличивают на $\frac{1}{8}$ часть. Момент окончания реакции определяют по цвету раствора (он должен быть прозрачным). Следы меди в растворе удаляют путем контактного осаждения на стальную пластину. Отстоявшийся раствор декантируют в рабочую ванну.

В готовый электролит вводят растворенные в горячей воде клей и гидрохинон, разбавляют электролит до необходимого объема, тщательно перемешивают и анализируют.

В случае, когда при работе с анодами, изготовленными из сплава олово — свинец, осадок содержит свинца больше нормы, в электролит при его нормальном составе добавляют 1 г/л клея и прорабатывают в течение 2—3 ч. Если количество свинца, находящегося в электролите, больше допустимого, то избыток его осаждают серной кислотой из расчета 0,25 мл серной кислоты на 1 г свинца.

Кремнефтористоводородный электролит готовят химическим или электрохимическим насыщением свинцом и оловом раствора H_2SiF_6 . Насыщение электролита оловом производят в отдельном объеме раствора H_2SiF_6 путем образования промежуточного продук-

та $CuSiF_6$. После насыщения свинцом и оловом раствором дают отстояться, и их декантируют в ванну, добавляя в раствор клей.

Электролиты для покрытий сплавом олово — цинк. Для приготовления пирофосфатного электролита сернокислый цинк, сернокислое олово и пирофосфат натрия растворяют в воде (каждый компонент отдельно). Раствор сернокислого цинка вводят в раствор пирофосфата натрия, при этом образуется пирофосфорнокислая соль цинка, и в растворе остается избыток пирофосфата натрия.

В горячий раствор этой соли при тщательном перемешивании добавляют раствор сернокислого олова. При этом избыток пирофосфата натрия взаимодействует с сернокислым оловом, образуя пирофосфорнокислую комплексную соль олова. Полученный электролит фильтруют, разбавляют водой до рабочего объема, перемешивают и проверяют содержание олова, цинка и свободного пирофосфата. После этого в электролит добавляют лимоннокислый аммоний, азотнокислый аммоний и клей, предварительно замоченный в воде, и тщательно перемешивают. Проработка электролита не требуется.

Цианистый электролит готовят следующим образом. Соединяют растворы станната натрия и комплексной цианистой соли цинка. Для приготовления раствора станната четыреххлористое олово растворяют в меньшем количестве теплой воды. Отдельно растворяют едкий натр и добавляют к нему при энергичном перемешивании раствор четыреххлористого олова. Раствор анализируют, проверяя содержание олова и щелочи.

Раствор комплексной цианистой соли цинка готовят растворением свежеосажденного гидрата окиси цинка в цианистом калии. Его осаждают при тщательном перемешивании из раствора, содержащего сернокислый цинк и едкий натр. Полученному гидрату

окиси цинка дают осесть, жидкость удаляют декантацией, а осадок промывают водой.

Цианистый калий растворяют отдельно и добавляют при тщательном перемешивании к осадку гидроокиси цинка до полного растворения последнего.

При корректировании электролита олово следует вводить в виде станната, а цинк — в виде комплексной цианистой соли. Электролит в процессе работы не должен содержать двухвалентных ионов олова.

Электролит для покрытий сплавом олово — никель. Хлористый никель и фтористый аммоний растворяют в теплой воде. Раствор подкисляют соляной кислотой (1,19) до $pH = 3,5 \div 4$. При температуре выше 70°C в раствор вводят хлористое олово при тщательном перемешивании. Раствору дают отстояться (>12 ч), фильтруют и прорабатывают при плотности тока 0,3—0,5 А/дм² в течение 3—5 ч. Значение pH электролита корректируют, добавляя соляную кислоту.

Электролиты для латунирования. Цианистый электролит готовят растворением соли Шевреля, как указано выше, а раствор цинковой соли — по методике приготовления цианистого электролита цинкования. Оба раствора сливают в рабочую ванну и разбавляют водой до заданного объема.

Для получения пирофосфатного электролита готовят раствор пирофосфата меди. Для этого в раствор сернокислой меди вводят раствор пирофосфорнокислого натрия. Раствор пирофосфата цинка готовят из сернокислого цинка и пирофосфорнокислого натрия. Полученные растворы соединяют и добавляют щавелевую кислоту, борную кислоту и углекислый натрий, предварительно растворенные в воде. Борную и щавелевую кислоты добавляют в электролит 1 раз в месяц, а остальные компоненты — не менее 2 раз в месяц.

Электролит бронзирования. Растворы

станната и NaOH вводят в предварительно приготовленный железосинеродистый электролит меднения. Раствор станната получают химическим методом, для чего к раствору $SnCl_4 \times 5H_2O$ добавляют NaOH при интенсивном перемешивании и охлаждении. Образуемый осадок гидроокиси олова растворяют в избытке щелочи. Для нормальной работы температура электролита должна быть 50—60°C.

Электролиты для серебрения. Для приготовления цианистого электролита в азотнокислое серебро вводят отфильтрованный раствор цианистого калия. Образовавшийся белый осадок цианистого серебра растворяют в избытке цианистого калия. При этом образуется цианистый комплекс серебра. В полученный раствор добавляют углекислый калий и разбавляют водой до заданного объема.

Роданисинеродистый электролит готовят следующим образом. В раствор азотнокислого серебра добавляют раствор железистосинеродистого калия (желтой кровяной соли). Для создания щелочной среды добавляют раствор углекислого калия. Смесь трех компонентов доводят до кипения. В момент изменения окраски раствора от белого до коричневого, что свидетельствует о начале образования гидрата окиси железа, постепенно при перемешивании добавляют перекись водорода, после чего раствор кипятят в течение 1—1,5 ч.

Осадок гидрата окиси железа фильтруют и промывают несколько раз горячей водой. Мелкодисперсный осадок гидрата окиси железа полностью удерживается на фильтре и не переходит в раствор. Затем в раствор вводят роданисинеродистый калий, предварительно растворенный в воде и отфильтрованный.

Электролит блестящего серебрения готовят следующим образом. К цианистому калию добавляют 30%-ную перекись водорода и оставляют раствор на 12 ч. Затем добавляют 1—2 г/л активированного угля и не позднее чем

через 2 ч раствор цианистого калия фильтруют. После этого азотнокислое серебро растворяют в воде и при перемешивании добавляют в раствор цианистый калий. В результате реакции образуется цианистый комплекс серебра. Далее в цианистом калии растворяют элементарный селен и добавляют в электролит. Диспергатор НФ высушивают в сушильном шкафу при 80–90°C в течение 30 мин. Сухой продукт размельчают, растворяют в горячей воде и добавляют в электролит. Этамон ДС вводят в виде 50%-ного водного раствора непосредственно в электролит. Допустимое содержание примеси меди в электролите <10 г/л, железа <3 г/л, ртути <0,5 г/л и карбонатов <100 г/л.

После пропускания электрического тока в количестве 10(А·ч)/л в электролит следует вводить 0,025 г/л селена, 0,03 г/л диспергатора НФ в такой же последовательности, как описано выше.

Электролит для покрытий сплавом серебро — сурьма. Цианистый комплекс серебра готовят, как указано выше. В этот раствор добавляют сурьмяновиннокислый калий и едкое кали, отдельно растворенные в растворе виннокислого калия — натрия (сегнетова соль). После этого в полученный раствор добавляют раствор углекислого калия. Электролит тщательно перемешивают.

Для блестящего электролита готовят сначала цианистый комплекс серебра и блескообразующие добавки (селена элементарного и диспергатора НФ), как указано выше. После этого отдельно растворяют треххлористую сурьму в растворе триэтанолamina. На 1 массовую долю сурьмы в пересчете на металл приходится 8 массовых долей триэтанолamina и 4 доли воды.

Треххлористую сурьму растворяют в эмалированном сосуде при тщательном перемешивании в течение 30–60 мин. При этом происходит нагревание, но температура раствора не должна превышать 70°C.

Приготовленный комплекс сурьмы вводят в электролит. Отдельно растворяют борную кислоту, нейтрализуют ее половинным количеством едкого кали. Охлажденный раствор вводят в электролит. В электролите допустимы примеси меди (до 10 г/л), железа (до 3 г/л), ртути (до 0,05 г/л), карбонатов (до 100 г/л).

Электролиты для золочения. Для цианистого электролита дицианоаурат растворяют в дистиллированной воде, кипятят в течение 5–10 мин, охлаждают и фильтруют. Затем в этот раствор вводят цианистый калий, растворенный в дистиллированной воде.

Дицианоаурат калия при отсутствии готового продукта готовят следующим образом. Золотохлористоводородную кислоту растворяют в небольшом объеме теплой воды и к полученному раствору медленно при перемешивании добавляют 25%-ный раствор аммиака (10 мл на 1 г золота). Выпавший осадок «гемучего золота» многократно промывают в горячей дистиллированной воде до полного удаления запаха аммиака, не допуская образования сухого осадка. Влажный осадок растворяют в 30–40%-ном растворе цианистого калия (1–1,5 г цианистого калия на 1 г золота).

Для кислого электролита золочения лимонную кислоту и лимоннокислый калий растворяют в воде, раствор нейтрализуют раствором едкого кали до pH = 4,5 ÷ 5, затем добавляют раствор дицианоаурата калия. К полученному раствору добавляют растворенный в воде сернокислый кобальт или сернокислый никель.

Электролит корректируют, добавляя дицианоаурат калия. Ежедневно корректируют pH электролита введением лимонной или ортофосфорной кислот, предварительно нейтрализовав едким калием. Содержание кобальта или никеля в электролите корректируют введением сернокислой соли кобальта или никеля не менее 2 раз в месяц. В электролите допускается наличие

примесей меди, никеля, серебра (0,1 г/л каждого).

Электролит для покрытий сплавом золото — серебро. Дицианоаурат калия растворяют в воде и кипятят в течение 5–10 мин, затем раствор охлаждают и фильтруют. Далее готовят цианистый раствор серебра обычным способом. В раствор дицианоаурата калия вливают цианистый раствор серебра. Все растворы готовят с использованием дистиллированной воды.

Электролиты для палладирования. Для приготовления аминоклоридного электролита хлористый палладий растворяют в концентрированном растворе аммиака, при нагревании до получения прозрачного раствора тетрааминоклорида палладия желтого цвета. Полученный раствор фильтруют, добавляют хлористый аммоний и корректируют до требуемой величины pH, вводя аммиак. Малениновый ангидрид вводят в электролит путем непосредственного растворения его в малом объеме электролита.

Фосфатный электролит палладирования готовят следующим образом. Хлористый палладий растворяют в концентрированном растворе аммиака, взятом в отношении 1:3, при нагревании до получения прозрачного раствора тетрааминоклорида палладия желтого цвета. В отфильтрованный раствор добавляют концентрированную соляную кислоту, тщательно перемешивают до полного выпадения осадка диаминоклорида палладия оранжевого цвета. После проверки полноты осаждения осадок фильтруют, промывают 4–5 раз в 2%-ном растворе соляной кислоты и 2 раза в холодной воде. Расчетное количество фосфатов растворяют в половинном объеме воды и кипятят в течение 15–20 мин с последующим фильтрованием. Далее осадок диаминоклорида палладия небольшими порциями при перемешивании растворяют в нагретом почти до кипения растворе фосфатов. Бензойную кислоту вводят в электролит после

его приготовления путем непосредственного растворения кислоты в малом объеме электролита.

Для приготовления сульфатного электролита палладирования хлористый аммоний и нитрат натрия растворяют в половинном объеме воды. Затем отдельно растворяют хлористый палладий в 25%-ном растворе аммиака. Полученный тетрааминоклорид палладия вводят в раствор, содержащий хлористый аммоний и нитрат натрия, и, добавляя аммиак, корректируют pH до 8–9. После этого сульфаминовую кислоту растворяют в минимальном количестве воды (80 г кислоты и 60–80 мл воды), добавляя раствор аммиака, корректируют pH до 8–9 и вводят в раствор, содержащий Pd.

После приготовления электролит выдерживают при 30–32°C в течение 6 ч и прорабатывают на инертных электродах при катодной плотности тока 1–2 А/дм² в течение 2–4 ч. Следует помнить, что желтая окраска электролита свидетельствует о недостатке аммиака в электролите. Малениновый ангидрид добавляют по мере ухудшения внешнего вида покрытия в количестве 0,05 г/л (1–2 раза в месяц). Бензойную кислоту вводят в количестве 0,1–0,2 г/л после двух-трех корректировок хлористым палладием. Сульфаминовую кислоту добавляют в электролит после ее нейтрализации аммиаком до pH = 8. Фосфорнокислые соли аммония и натрия вводят в соотношении 1:1,8 после их предварительного растворения в небольшом объеме воды, кипячения и фильтрации.

Электролиты для родирования. Для получения сернокислого электролита хлористый родий растворяют в горячей дистиллированной воде (70–80°C), подкисленной серной кислотой. Затем к раствору хлористого родия добавляют небольшими порциями горячей (70–80°C) 40%-ный раствор едкого кали (1 г хлористого родия и 5,7 г едкого кали).

Розовая окраска свидетельствует о полном осаждении гидроокиси. Полноту осаждения проверяют путем добавления к раствору двух-трех капель фенолфталеина. Осадку гидрата окиси родия дают отстояться, многократно (10–12 раз) промывают его горячей водой (70–80°C) методом декантирования от ионов хлора (качественная реакция с азотнокислым серебром). Гидрат окиси родия практически не растворяется в воде, что позволяет полностью выделить его из раствора. Свежеосажденную гидроокись родия растворяют при перемешивании в горячей до 70–80°C серной кислоте, разбавленной в соотношении 1:2 и взятой в количестве, указанном в рецептуре электролита. В случае неполного взаимодействия гидрата окиси родия с серной кислотой добавляют 10 мл 33%-ного раствора перекиси водорода. Процесс ведут при нагревании и перемешивании.

При наличии готовой соли сернокислого родия приготовление электролита сводится к растворению ее в воде и добавлению необходимого количества серной кислоты. Для устойчивости родиевого комплекса в раствор при перемешивании вводят 10 мл 33%-ного раствора перекиси водорода и кипятят 10–15 мин.

Электрохимический способ приготовления сернокислого электролита родирования основан на растворении металлического родия в растворе серной кислоты в присутствии перекиси водорода. Электролизер должен быть изготовлен из термостойкого стекла; в верхней части его боковых стенок впаивают родиевые или платиновые проволочки диаметром 1–3 мм, используемые в качестве контактов. В качестве электродов применяют родиевые пластины, которые предварительно активируют в растворе соляной кислоты, взятой в соотношении 1:2, переменным током при плотности тока 50 А/дм² в течение 3–5 мин до получения светлого оттенка.

После активации электроды промывают в воде, сушат в сушильном шкафу при 100°C в течение 30 мин, охлаждают, взвешивают на аналитических весах и загружают в ванну. Ванну заполняют раствором серной кислоты (48–52 г/л) и включают в сеть переменного тока частотой 50 Гц через трансформатор. Электролизер работает в течение 10–20 мин при плотности тока 20–30 А/дм², затем в раствор по каплям добавляют необходимое количество перекиси водорода (табл. 55).

55. Скорость растворения родия

Плотность тока, А/дм ²	Скорость растворения родия, г/см ²	Скорость разложения перекиси водорода, г/см ² · ч	Оптимальная концентрация перекиси водорода, г/л
20	0,002–0,005	0,002–0,003	0,8–1,5
40	0,006–0,007	0,003–0,004	1,5–2,0
60	0,008–0,009	0,005–0,010	2,0–2,5

Процесс ведут при 20°C. Повышение температуры способствует образованию пассивных пленок на поверхности родиевых электродов, и, следовательно, резко снижает скорость растворения родия. Родиевые пластины необходимо активировать в соляной кислоте. После растворения необходимого количества родия электролит кипятят в течение 20–30 мин. В электролите допускается наличие примесей меди и железа (до 1 г/л), никеля (до 2 г/л) и серебра (до 0,05 г/л).

Аминохлоридный электролит родирования готовят следующим образом. При нагревании и интенсивном перемешивании растворяют 25 г хлористого родия в 100 мл воды, добавляют 25%-ный раствор аммиака. Цвет раствора постепенно изменяется от темно-красного до желто-коричневого, при этом выпадает осадок. Полученную

смесь нагревают при 90–95°C до получения прозрачного раствора желтого цвета. В нем растворяют углекислый аммоний и разбавляют его горячей водой до объема, равного 1 л. Значение pH следует корректировать, добавляя аммиак или соляную кислоту. Допустимые примеси медь и железо (до 1 г/л), никель (до 2 г/л) и серебро (до 0,05 г/л).

Электролиты рутенирования. Сложный комплекс рутения готовят следующим образом. Рутений (50 г) в виде раствора его хлористой соли в соляной кислоте смешивают с 300 г сульфаминовой кислоты и доводят объем смеси до 2 л. Раствор кипятят в емкости с обратным холодильником и после охлаждения до комнатной температуры отделяют фильтрованием 60% образовавшегося рутениевого комплекса, представляющего собой темно-красные кристаллы. После упаривания фильтрата отделяют еще 30% образовавшегося комплекса (первый комплекс). Кристаллы промывают в ледяной воде и высушивают.

Второй комплекс представляет собой соединение из класса двухядерных с N-связью. Далее полученный комплекс растворяют в горячей воде, корректируют pH до необходимого значения введением HCl, H₂SO₄ или сульфаминовой кислоты и раствор фильтруют. Во время электролиза раствор (pH) корректируют введением разбавленного аммиака (1:1). Образование NCl₃ подавляют введением сульфата аммония. Сульфат добавляют в количестве 1–2 г на 1 г осажденного рутения.

Нитрозохлоридный электролит рутенирования готовят путем перевода металлического рутения в растворимое в воде соединение посредством его сплавления со смесью гидроокиси и нитрата калия, хлорированием рутения при низких температурах или анодным растворением рутения. Рутений сплавляют с КОН и KNO₃ в соотношении 1,8:2,5. Предварительно щелочь рас-

плавляют в серебряном тигле, после чего вводят небольшими порциями смесь рутения с селитрой. Образовавшийся зеленого цвета расплав выливают на стальную или кафельную плитку. В результате сплавления и последующего растворения сплава в горячей воде получают раствор рутенатов. Для приготовления из него необходимых соединений используют два способа.

По первому способу к раствору рутенатов по каплям добавляют H₂SO₄ (для нейтрализации свободной щелочи и создания слабокислой реакции), затем бромат натрия и небольшое количество периодата калия. Перегонку проводят при нагревании в слабом противотоке воздуха. Образовавшуюся при этом окись рутения RuO₄ в виде бурых паров улавливают в поглощающих сосудах с HCl. В результате такой отгонки образуется комплексное соединение H₂ [RuO₂Cl₂]. Для использования указанного способа требуется специальное оборудование.

По второму способу рутений осаждается щелочью и содой из подкисленного раствора рутенатов.

РАСТВОРЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Раствор химического никелирования. Соль никеля, уксуснокислый натрий, борную кислоту, хлористый аммоний растворяют в воде при 40–45°C. Затем вводят гипофосфит натрия, тиомочевину или малеиновый ангидрид. Приготовленный раствор фильтруют через бязь. Тиомочевину вводят в виде раствора, содержащего 1 г/л основного вещества. Малеиновый ангидрид вводят, предварительно растворив в воде. После этого добавляют уксусную кислоту (6,0–6,2 мл/л) для получения pH = 4,1 ÷ 4,3 или 0,2–0,3 мл/л для получения pH = 4,4 ÷ 5.

При наращивании покрытия толщиной 30 мкм производят корректирование раствора через каждые 30 мин введением раствора едкого натра (4 мл

56. Расход едкого натра

Кислотное число олеиновой кислоты	Количество NaOH (в мл) при концентрации	
	400 г/л (плот- ность 1,33)	500 г/л (плот- ность 1,39)
1,60	7,1	5,7
1,65	7,3	5,9
1,70	7,6	6,2
1,75	7,8	6,4
1,80	8,0	6,5
1,85	8,2	6,6
1,90	8,5	6,8
1,95	8,7	6,9
2,0	8,9	7,1

10%-ного или 40 мл 1%-ного раствора NaOH на 1 л раствора никелирования).

Раствор для контактно-химического серебрения. Комплекс железистосинеродистой соли серебра готовят также, как и при электрохимическом серебрении. Значение pH раствора устанавливают добавлением азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1. В процессе серебрения каждые 30 мин корректируют pH раствора введением комплексной соли серебра. Алюминиевую или магниевую пластину помещают в чехол из хлопчатобумажной ткани.

Раствор для химического оловянирования. К раствору соляной кислоты (1,19) добавляют расчетное количество двухлористого олова и тщательно перемешивают до полного растворения последнего. Затем вводят хлористый натрий и тиомочевину. Раствор имеет одноразовое применение.

Раствор для фосфатирования стали. Препарат «Мажеф» растворяют и нагревают до 55–65°C. После выдержки при этой температуре в течение 30–40 мин, в него добавляют азотнокислый цинк и фтористый натрий. При уменьшении общей кислотности в раствор добавляют препарат «Мажеф» и азотнокислый цинк. При длительной работе в фосфатирующем растворе накапливается нерастворимый осадок, который 1 раз в неделю следует удалять из ванны.

Олеиново-натриевая эмульсия для обработки легированных сталей. Олеиновую кислоту (25 г/л) смешивают с раствором едкого натра. Смесь кислоты в растворе едкого натра разбавляют до заданного объема. Необходимое количество раствора NaOH определяют по табл. 56 в зависимости от кислотного числа олеиновой кислоты.

Нормы расхода химикатов на электролитические и химические покрытия рассчитывают на 1 м² покрываемой поверхности независимо от толщины покрытия. Исключение составляют процессы хромирования, химического никелирования и осаждения металлов и сплавов из цианистых электролитов, для которых нормы расхода даются на 1 мкм толщины покрытия (табл. 57–64).

Нормы расхода материалов на подготовительные (обезжиривание, травление) и специальные операции (осветление, пассивирование, оплавление и др.) рассчитывают только на 1 м² обрабатываемой поверхности изделий.

Нормы расхода анодного металла (сплава) устанавливают исходя из толщины слоя покрытия (1 мкм) с учетом технологических отходов и потерь.

В случае механической и электрохимической полировки слоев при нанесении многослойных покрытий следует учитывать увеличение толщины каждого покрытия на 2–3 мкм.

Нормы расхода материалов для деталей простой и сложной формы рассчитывают отдельно. К деталям сложной конфигурации относятся детали с глухими отверстиями, вытяжкой, с внутренней резьбой, а также детали типа стаканов, коробок, муфт и т. д.

При расчете расхода цианистого натрия при электролитическом осаждении меди, цинка, кадмия и других металлов необходимо учитывать следующие потери: разложение цианидов под воздействием электролитического

НОРМЫ РАСХОДА МАТЕРИАЛОВ

тока; унос электролита в вентиляционные каналы; унос электролита с деталями и приспособлениями; разложение цианидов под воздействием углекислоты воздуха; унос электролита при фильтрации и его корректировании.

Нормы расхода хромового ангидрида (в г/м²) для деталей простой конфигурации рассчитывают по формуле

$$N_y = (26,5t + 44),$$

а для деталей сложной конфигурации по формуле

$$N_y = (26,5t + 56),$$

где t — толщина покрытия согласно технологическому процессу, мкм.

Полученная норма расхода металла включать полезный расход металла на восстановление хрома; потери на унос с деталями и приспособлениями; потери на унос в вентиляционные каналы; потери на корректирование и фильтрацию электролитов.

При работе на автоматах, а также при использовании моечных машин, установок для обезжиривания органическими растворителями и других машин нормы расхода материалов устанавливают опытно-производственным путем.

При покрытии мелких деталей удельные нормы следует умножать на коэффициент 2 (в случае применения колоколов и барабанов других типов).

Расход вспомогательных материалов (шлифпорошок, паста ГОИ, полиро-

57. Нормы расхода материалов на подготовительные и специальные операции

Технологическая операция	Материал	Удельная норма расхода, г/м ²	Технологическая операция	Материал	Удельная норма расхода, г/м ²
Очистка поверхностей деталей в органических растворителях или моющих средствах	Трихлорэтилен Фреон-113 Препарат МЛ-51 Средство моющее ТМС-31 Паста синтетическая «Триалон»	100–150 100–150 20–30 30–50 20–30	Травление деталей из алюминия и его сплавов	Натр едкий Кальция гидрат окиси Масло касторовое Глицерин Дистиллами солянокислый	60–80 4–5 100–200 160–200 20–50
Обезжиривание деталей химическое и электрохимическое	Натр едкий Тринатрийфосфат Стекло натриево-жидкое Препарат ОС-20 Натрий углекислый Сульфанол	40–50 25–30 4–5 2–3 50–70 40–60	Осветление после травления деталей из алюминия и его сплавов	Кислота азотная (1,41) Ангидрид хромовый Кислота серная	140–200 45–50 85–120
Обезжиривание деталей из алюминия и его сплавов	Тринатрийфосфат Натрий углекислый Сульфанол	30–40 30–40 1,1–1,5	Осветление цинкового и кадмиевого покрытия	Кислота азотная » серная Ангидрид хромовый	15–25 2–3 35–70
Травление деталей из стали	Кислота соляная Катанин К-И-1 Кислота серная Натрий хлористый Кислота ортофосфорная Уротропин Сульфанол	150–200 4–6 170–200 4–5 120–170 30–40 15–25	Пассивирование цинковых и кадмиевых покрытий	Бихромат натрия Кислота азотная Натрий сернокислый Кислота серная Пассивирующая соль «Ликонда»	100–200 50–55 7–8 4–5 35–40
Травление деталей из нержавеющей стали	Кислота серная » азотная » соляная » уксусная » плавиковая Водорода перекись Натрий азотнокислый	150–250 40–50 80–220 100–150 70–80 70–90 480–500	Пассивирование серебряного покрытия	Калий хромовокислый Кали едкое	8–10 10–20
			Пассивирование деталей из меди и ее сплавов	Ангидрид хромовый Кислота серная	25–30 2,5–3,5

Продолжение табл. 57.

Продолжение табл. 57

Технологическая операция	Материал	Удельная норма расхода, г/м ²
Пассивирование деталей из легированных сталей	Кислота азотная Ангидрид хромовый Кислота серная	270–390 60–65 2–3
Полирование серебряного покрытия	Калий цианистый	150
Полирование деталей из низколегированных и нержавеющей сталей	Кислота серная » азотная » соляная Натрий хлористый	380–500 30–400 25–30 5–10
Полирование химическое деталей из алюминия и его сплавов	Кислота ортофосфорная Кислота серная » азотная	500–600 200–250 70–80
Полирование химическое деталей из меди и ее сплавов	Кислота ортофосфорная Кислота азотная » уксусная Тиомочевина	360–500 100–150 50–70 0,2–0,4

важные круги, фланель, батист, марля, бязь, сукно, вата, применяемые для фильтрации растворов, для анодных чехлов, для протирки деталей, а также бумага, проволока, полиэтиленовая пленка и др.) устанавливает предприятие в зависимости от специфики производства.

В нормы расхода для серебрения входит 10–15% серебра в виде AgNO_3 и 85–90% в виде анодов. Расход металла на покрытие рассчитывают по средней толщине покрытий

$$H_{\text{ср}} = \frac{P \cdot 10000}{Sd}, \quad P = \frac{H_{\text{ср}} Sd}{10000},$$

9*

58. Нормы расхода материалов на электрические и химические покрытия

Технологическая операция	Материал, его формула	Удельная норма расхода, г/м ²
Цинкование	Цинка окись Натрий цианистый Натр едкий Натрий сернистый Глицерин Аммоний хлористый Уротропин Клей мездровый Аммиак водный Кислота борная	7–8 См. табл. 59 15–20 4–6 1–2 50–60 6,5–10,0 0,5–1,0 20–25 3,5–5,5
Кадмирование	Кадмия окись Натрий цианистый Натр едкий Натрий сернокислый Никель сернокислый Кадмий сернокислый Аммоний сериокислый Диспергатор НФ Уротропин Вещество вспомогательное ОП-10	8–10 См. табл. 59 5–6 7–9 0,3–0,4 8,0–10 5–6 10–20 2–3 0,1–0,2
Меднение	Медь цианистая Натрий цианистый Натр едкий Калий – натрий виннокислый Медь сернокислая Калий железистосинеродистый Кали едкое Натрий пиррофосфорнокислый Натрий фосфорнокислый двухзамещенный Кислота серная Медь борфтористая Кислота борфтористоводородная Медь кремнефтористая	6–8 См. табл. 59 3–4 15–20 10–15 30–50 4–5 45–50 10–15 20–30 45–60 7–10 60–90

Продолжение табл. 58

Технологическая операция	Материал, его формула	Удельная норма расхода, г/м ²	Технологическая операция	Материал, его формула	Удельная норма расхода, г/м ²
Никелирование деталей из стали, меди и ее сплавов	Никель сернокислый	70—80	Хромирование	Кислота серная	0,5—1,5
	Магний сернокислый	10—14		Препарат «Хромин»	0,05—0,10
	Натрий сернокислый	20—25		Стронций сернокислый	1,0—1,5
	Кислота борная	8—10		Калий кремнефтористый	5,0—6,0
	Натрий хлористый	4—5		Барий уксуснокислый	1,5—2,0
	» фтористый	2—3		Кислота борная	3—5
	Нафталин — 1,5 дисульфокислоты динатриевая соль	1,5—2,0	Оловянирование электролитическое	Натрий оловянно-кислый	10—15
	Формалин	0,5—1,0		Натр едкий	25—35
	Сульфанола	0,01—0,015		Натрий уксуснокислый	5—6
	Раствор бутиндиола-1,4	0,2—0,3		Водорода перекись	8—10
	Хлорамин Б	0,5—1,0		Олово сернокислое	7—9
Никелирование деталей из алюминия и его сплавов	Никель сернокислый	45—70		Кислота серная	12—18
	Натрий сернокислый	8—10		Натрий сернокислый	6—8
	Кислота борная	6,5—10		Препарат ОС-20	1,5—2,5
	Натрий хлористый	0,5—1,0	Покрытие сплавом олово — никель	Никель хлористый	65—75
Никелирование деталей из нержавеющей стали	» фтористый	0,5—1,0		Олово — двуххлористое	10—15
	Калий пядсернокислый	0,5—1,0		Аммоний фтористый	40—50
			Покрытие сплавом олово — цинк	Олово сернокислое	2—2,5
Никелирование химическое	Никель сернокислый	100		Цинк сернокислый	1,5—2,5
	Натрий фосфорноватистокислый	125		Натрий пиррофосфорнокислый	50—60
	Натрий уксуснокислый	50		Аммоний лимоннокислый	30—40
	Тиомочевина	0,015		Клей мездровый	0,4—0,65
Контактное никелирование деталей из алюминия	Никель сернокислый	100	Латунирование	Аммоний азотнокислый	0,2—0,3
	Натрий фосфорноватистокислый	125		Олово четыреххлористое	8—12
	Натрий уксуснокислый	50		Цинка окись	1—2
	Тиомочевина	0,015		Калий цианистый	См. табл. 60
Хромирование	Никель хлористый	50	Латунирование	Натр едкий	2—3,5
	Кислота ортофосфорная	700		Медь цианистая	4,5—6,0
				Цинка окись	1,0—1,5
				Натрий цианистый	См. табл. 59

Продолжение табл. 58

Технологическая операция	Материал, его формула	Удельная норма расхода, г/м ²	Технологическая операция	Материал, его формула	Удельная норма расхода, г/м ²
Латунирование	Натрий сернистокислый	3,0—4,0	Серебрение	Калий цианистый	См. табл. 60
	Медь сернокислая	0,5—0,7		» углекислый	3—4
	Цинк сернокислый	0,5—0,7		» железистосинеродистый	5—15
	Натрий пиррофосфорнокислый	16—20		Калий роданистый	20—25
	Натрий углекислый	7—10		Селен элементарный	0,03—0,05
	Кислота шавелевая	3,5—4,0		Диспергатор НФ	0,08—0,1
	Кислота борная	1,5—2,5		Этамон ДС	0,2—0,3
Покрытие сплавом олово — свинец	Олово борфтористое	10—15	Золочение	Калий дицианоаурат	—
	Свинец борфтористоводородный	30—36		» цианистый	См. табл. 60
	Кислота борфтористоводородная	80—100		Кислота лимонная	5—7
	Кислота борная	6—9		Калий лимоннокислый	5—7
	Клей мездровый	0,8—1,2	Палладирование	Палладий хлористый	—
Покрытие сплавом олово — висмут	Олово сернокислое	30—40		Аммоний хлористый	2,5—3,5
	Кислота серная	65—70		Аммиак водный	1—3
	Висмут сернокислый	0,2—0,4		Ангидрид малеиновый	0,03—0,8
	Натрий хлористый	0,3—0,5		Натрий фосфорнокислый двухзамещенный	15—20
	Препарат ОС-20	2—3		Аммоний фосфорнокислый двухзамещенный	8—10
	Формалин	3—5		Кислота безизоная	0,4—0,5
Покрытие сплавом серебро — сурьма	Серебро азотнокислое	—		Натрий азотнокислый	3,5—6
	Калий цианистый	См. табл. 60		Кислота сульфаминовая	15—20
	» углекислый	3—4	Родирование	Родий хлористый	—
	» сурьмяновиннокислый	1,0—1,5		Кислота серная	10—15
	Калий — натрий виннокислый	8—10		Аммоний углекислый	10—20
	Калий едкий	0,8—1,0			
	» железистосинеродистый	5—10			
	Калий роданистый	20—25			
	Селен элементарный	0,001—0,005			
	Диспергатор НФ	0,08—0,1			
	Сурьма треххлористая	0,5—0,8			
Серебрение	Серебро азотнокислое	—			

где S — площадь покрытия, см²; d — плотность материала, г/см³.

В нормы расхода на золочение включено только металлическое золото, но при оформлении заявки учитывают и дицианоаурат калия (18% от общего количества золота).

59. Нормы расхода

Процесс	Концентрация NaCN, г/л	Подогрев	Нормы расхода (в г/м ²) при				
			1	3	6	9	12
Цинкование	25	Есть	6,7	13,0	22,4	31,8	41,3
	85		16,2	24,5	36,8	49,2	61,5
Кадмирование	110		19,8	27,8	39,8	51,9	63,9
Латунирование	40	Нет	9,0	15,7	25,7	35,9	45,9
Меднение	36		7,9	13,3	21,6	29,7	37,9
			15,8	23,5	35,0	46,5	58,0
	83		16,3	25,3	38,7	52,1	65,4
		Есть	20,9	29,9	43,4	56,9	70,4
	114	Нет	21,5	32,1	47,9	63,7	79,4

60. Нормы расхода цианида калия

Материал покрытия	Концентрация KCN, г/л	Нормы расхода (в г/м ²) при средней толщине покрытия, мкм								
		1	3	6	9	12	15	18	21	24
Sn – Zn	45	13,1	22,2	35,8	49,4	62,9	76,4	90,1	103,6	117,2
Ag – Sb	100	28,4	47,0	75,1	103,0	131,1	159,2	187,1	215,2	—
Ag	55	16,1	27,1	43,9	60,4	77,0	93,9	110,5	127,2	—
Ag*1	150	36,4	52,1	75,8	99,3	123,0	146,7	170,3	194,0	—
Ag*2	85	20,7	29,6	—	—	—	—	—	—	—
Au	25	6,0	8,6	12,6	16,5	—	—	—	—	—
Au – Sb	30	9,0	15,7	25,7	—	—	—	—	—	—

*1 Блестящее покрытие.

*2 Предварительное покрытие.

61. Расход металла покрытия в пересчете на соль того же металла

Металл	Соль	Химическая формула	Количество соли, содержащее 1 г металла, г	Количество металла в 1 г соли, г
Медь	Купорос медный	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	3,93	0,25
Медь	Медь цианистая	CuCN	1,41	0,71
Никель	Никель сернокислый	NiSO ₄ · 7 H ₂ O	4,78	0,21
Цинк	Цинк сернокислый	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	4,40	0,23
Цинк	Цинка окись	ZnO	1,24	0,81
Цинк	Цинк цианистый	Zn(CN) ₂	1,79	0,56

цианистого натрия

средней толщине покрытия, мкм							
15	18	21	24	30	36	42	48
50,7	60,1	69,5	79,0	97,4	116,8	135,2	154,6
73,9	85,8	98,6	110,5	140,1	159,8	185,3	210,0
76,0	88,0	112,6	125,0	153,0	180,0	207,0	235,0
55,9	65,9	75,9	86,0	106,0	126,0	146,0	166,0
46,2	54,4	62,5	70,6	87,1	103,5	119,7	135,9
69,6	81,1	92,6	104,6	126,9	149,8	173,7	196,6
78,8	92,2	102,0	118,6	145,6	172,6	199,7	225,7
84,0	97,6	111,6	124,3	151,6	179,0	206,3	232,6
95,3	111,1	126,5	142,5	174,4	206,3	237,1	269,0

Продолжение табл. 61

Металл	Соль	Химическая формула	Количество соли, содержащее 1 г металла, г	Количество металла в 1 г соли, г
Хром	Ангидрид хромовый	CrO ₃	1,92	0,52
Кадмий	Кадмий сернокислый	3 CdSO ₄ · 8 H ₂ O	2,28	0,43
Кадмий	Кадмия окись	CdO	1,14	0,88
Олово	Олово сернокислосое	SnSO ₄ · 7 H ₂ O	1,80	0,55
Олово	Олово двухлористое	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	1,80	0,53
Свинец	Свинец углекислый	2 PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	1,24	0,81
Свинец	Свинца окись	PbO	1,08	0,93

62. Нормы расхода растворимых анодов

Вид покрытия	Металл анода	Плотность, г/см ³	Удельная норма расхода, г/м ²	Вид покрытия	Металл анода	Плотность, г/см ³	Удельная норма расхода, г/м ²
Меднение	Медь	8,90	9,50	Латунирование	Латунь	8,20	8,70
Никелирование	Никель	8,85	9,40	Олово — свинец	Олово — свинец	9,30	9,80
Оловянирование	Олово	7,30	7,70	Олово — цинк	Олово — цинк	7,20	7,72
Цинкование	Цинк	7,20	7,60	Олово — никель	Никель	8,85	3,20
Кадмирование	Кадмий	8,64	9,20		Олово	7,30	5,02

63. Нормы расхода анодного металла при серебрении, золочении, палладировании и родировании

Металлы покрытия	Плот- ность анода, г/см³	Расход, г/м²	Содержание добавок в покрытии сплавами		Отходы				Норма расхода, г/м²
					Возвратные		Безвозвратные		
			%	г/м²	%	г/м²	%	г/м²	
Серебро	10,5	10,5	—	—	7,5	0,7875	1	0,105	11,3925
Сплав									
Ср — Су	10,5	10,458	0,4	0,042	7,5	0,78435	1	0,10458	11,34693
Золото	19,3	19,3	—	—	0,5	0,0965	0,5	0,0965	19,493
Сплав									
Зл — Ср — М	19,3	19,0684	1,2	0,2316	0,5	0,095342	0,5	0,095342	19,259084
Палладий	12,6	12,5	—	—	1,5	0,1824	8,5	1,0336	13,376 *1
Родий	12,45	12,45	—	—	5	0,6225	1	0,1245	13,197 *1
Платина	21,45	—	—	—	—	—	—	—	—

*1 В виде солей.

64. Пересчет расхода солей драгоценных металлов на чистый металл

Наименование соли	Содержание металла в 1 г соли, г	Количество соли, эквивалентное 1 г металла, г
Серебро		
азотнокислое	0,635	1,575
Палладий		
хлористый	0,6	1,667
Дицианоаурат калия	0,687	1,462
Хлористый родий	0,366	2,732

Согласно МРТУ 6-09 1964-64, металлического палладия в хлористом палладии должно быть не менее 59%. По МРТУ 6-09 1833-64, металлического родия в хлористом родии должно быть не менее 32,5%.

Согласно ГОСТ 5.1133-71 металлического золота в дицианоаурате калия содержится не менее 66,6%.

Для покрытия родием и палладием в заявке указывают только количество соли. Палладий и платину для анодов получают по заявке; они считаются нерастворимыми.

ТЕХНИКА ПРОМЫВКИ

В настоящее время существуют два способа промывки деталей в процессе подготовки и нанесения гальванопокрытий: полного смешения и диффузионный. Согласно первому способу промывные воды полностью смешиваются с пленкой растворов на поверхности обрабатываемых деталей, получаемой в результате переноса из предшествующей в технологической цепи ванны. При этом достигаемое разбавление определяют по соотношению объемов промывной ванны и переносимого раствора деталями. В промывной ванне происходит изменение концентрации растворимых солей.

Диффузионный способ промывки основан на диффузии солей из перенесенной с деталями пленки в промывную воду.

Такой способ применим при известном дефиците воды, в связи с чем за рубежом применяют промывку при внесении промываемых изделий в камеру, заполненную насыщенным водяным паром. На поверхности деталей происходит конденсация воды из пара, которая смывает соли, принесенные ими из предыдущей технологической ванны. Такой метод является экономически выгодным.

Большинство отечественных предприятий применяет следующие способы промывки деталей в гальванических цехах: 1) метод погружения — при обработке мелких деталей в барабанах (колоколах) или на подвесках (детали сложной конфигурации);

ПРОМЫВНЫЕ ВОДЫ И ИХ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

2) струйный — для деталей простой конфигурации; 3) комбинированный — для деталей сложной конфигурации, установленных в приспособлениях. При этом источником водоснабжения является городской или промышленный водопровод или внутрицеховая сеть деминерализованной (дистиллированной или деионизированной) воды. Последняя применяется для приготовления электролитов при нанесении покрытий из драгоценных металлов или химического никеля, а также для окончательной промывки деталей перед сушкой. Температура холодных промывных вод 10-30°C, горячих — 60-90°C. Промывка деталей может быть одноступенчатой и каскадной (рис. 143).

Для экономии воды необходимо изыскивать способы повторного использования промывных вод. Широко применяют современные системы непрерывной циркуляции промывной воды с обезвреживающими и фильтрующими установками, позволяющими повторно использовать 50-80% отработанной промывной воды. В табл.

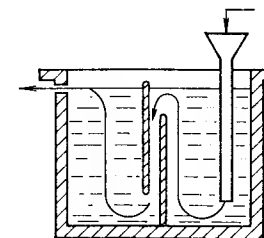


Рис. 143. Схематический разрез ванны для каскадной промывки

65. Предельно-допустимая концентрация веществ в промывных водах, применяемых в гальванотехнике

Наименование компонента	$(C_n)^{-1}$, г/л
Едкий натр (общая щелочность)	0,1
Серная кислота (кислотность)	0,06
Смесь кислот (в пересчете на H_2SO_4)	0,1
Ангидрид хромовый	0,012
Цинк:	
серноокислый	0,015
азотноокислый	0,03
Цианид (в пересчете на NaCN)	0,015
Кадмий:	
борфтористоводородный	0,03
серноокислый	0,025
Олово:	
серноокислое	0,020
двухлористое	0,015
Станнат натрия	0,025
Свинец:	
борфтористоводородный	0,015
фенолсульфоновый	0,05
Медь серноокислая	0,05
Железо:	
хлористое	0,5
серноокислое	0,7
Калий:	
роданистый	0,017
двуххромовокислый	0,035
Палладий хлористый	0,01
Родий серноокислый	0,01
Соль «Мажеф»	0,1
Натрий:	
углекислый	0,01
двуххромовокислый	0,025
азотноокислый	0,1
Красители	0,01

Примечание. Значения C_n для солей металлов даны в пересчете на металл.

65 приведена предельно допустимая концентрация C_n некоторых веществ в промывных водах гальванических цехов.

Расход воды в зависимости от принятой схемы промывки определяют по формулам:

для одноступенчатой $Q' = gK'F$;

для каскадной двухступенчатой $Q'' = gK''F$;

для каскадной трехступенчатой $Q''' = gK'''F$, где $K' = K^0$; $K'' = \sqrt{K^0}$; $K''' = \sqrt[3]{K^0}$.

Для расчета расходов воды вводят следующие коэффициенты: 1,5 при падении напора в водопроводной сети; 0,7 при струйном или комбинированном методе промывки.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД

В качестве современного комплексного метода нейтрализации ионов различных металлов и кислот применяется их осаждение раствором цианидферрата и сульфида натрия. Последние в кислых растворах практически нерастворимы, не токсичны и хорошо растворяются в воде. Такой раствор обеспечивает гораздо большую плотность осаждения, чем, например, известь. Расход этих реагентов определяют исходя из допустимых концентраций ионов металлов или кислот в сточных водах согласно санитарно-бытовым нормам (табл. 66).

На передовых предприятиях гальванические цеха располагают на втором этаже, а станцию нейтрализации — на первом. При этом значительно облегчается поступление и обработка технологических сточных вод без применения дополнительных накопителей и насосов. Кислотно- и щелочесодержащие сточные воды поступают по одной, хромосодержащими — по другой, а цианидсодержащие — по третьей отдельной линии.

В большинстве случаев сточные воды из гальванического цеха самотеком поступают в накопитель, представляющий собой железобетонную емкость, футерованную внутри диэлектрической плиткой или резиной, а из накопителя — в реактор — монжюс, рассчитанный на работу под давлением. Реактор изготовлен из стали и облицован внутри поливинилхлоридом.

66. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в водоемах санитарно-бытового водопользования

Наименование вещества	Концентрация, мг/л
Анилин	0,1
Бензол	0,5
Бериллий (Be^{2+})	0,0002
Ванадий (V)	0,1
Вольфрам (VI)	0,1
Диэтиламин	2
Кобальт (Co^{2+})	1
Молибден (VI)	0,5
Мышьяк	0,05
Нитраты (по азоту)	10
Роданиды	0,1
Ртуть (Hg^{2+})	0,005
Свинец (Pb^{2+})	0,1
Селен (Se^{6+})	0,001
Сурьма (Sb^{3+})	0,05
Теллур (Te^{2+})	0,01
Уротропин	0,5
Ферроцианиды	0,5
Фтор (F^-)	0,2
Цианиды (кроме цианидферратов)	0,1
Аммиак (по азоту)	2
Кадмий (Cd^{2+})	0,01
Медь (Cu^{2+})	0,1
Никель (Ni^{2+})	0,1
Сульфиды	—
Титан (Ti^{4+})	0,1
Уксусная кислота	0,5
Хлор активный	—
Цинк (Zn^{2+})	1
Бензин	0,1
Винилсиликонат натрия (ГКЖ-12)	2
Железо (Fe^{3+})	0,5
Керосин	0,1
Ксилол	0,05
Толуол	0,5
Хром (Cr^{3+})	0,5
Хром (Cr^{6+})	0,1
Этилсиликонат натрия (ГКЖ-10)	2

Примечание. При предупредительном санитарном надзоре — предельно допустимую концентрацию каждого вещества, входящего в комплекс, следует уменьшать во столько раз, сколько вредных веществ содержится в водоеме.

Процесс нейтрализации в реакторе длится 7—15 мин (с учетом времени на загрузку и разгрузку) и контролируется по значению pH. Чем выше значение pH сточных вод (кислотно- и щелочесодержащих), поступающих на нейтрализацию, тем меньше времени требуется на их обработку. Момент окончания нейтрализации хромосодержащих вод можно определить химическим анализом.

Для нейтрализации хромосодержащих вод применяют бисульфат натрия и серную кислоту. Нейтрализация кислотно- или щелочесодержащих вод обеспечивается едким натром, кальцинированной содой или серной кислотой. Едкий натр (жидкий) добавляют в ванну непосредственно из бочек с помощью щелочестойкого насоса, а остальные компоненты — вручную из бутылей или пакетов.

Обезвреженные сточные воды из монжюса направляются в расширитель, представляющий собой стальную, футерованную винилпластом или резиновой ванной, выполняющую функции предварительного отстойника. Отстой из ванны обычно выбирают 1 раз в квартал. Из расширителя нейтрализованные воды самотеком поступают в отстойники (или сборники), расположенные на прилегающей к гальваническому цеху территории.

Отстойники работают по принципу сообщающихся сосудов. Вода из первого отстойника непрерывно уходит в канализацию, а шлам переходит во второй. Отстойники изготовлены из железобетона. Шлам из последнего отстойника поступает самотеком в бак-приемник, расположенный в вакуумном отделении, находящемся в полуподвальном помещении. Далее шлам поступает на вакуум-фильтр, снабженный вакуум-насосом, обеспечивающим отсос воды или шлама, и кольцевым насосом, служащим для выброса воды в канализацию.

Пастообразный шлам (в виде сырого порошка) автоматически скребками ва-

куум-филтра соскабливается в противень, с которого потом удаляется в специальную емкость и вывозится с территории завода.

Отработанные электролиты (кислые или щелочные) нейтрализуют также, как и сточные воды, только для этого используют более концентрированные растворы и в большем количестве. Как правило, отработанные электролиты на станцию нейтрализации поступают периодически.

Одним из прогрессивных методов нейтрализации цианидсодержащих сточных вод или отработанных цианистых электролитов является электрохимическое их разложение.

Участок обезвреживания цианидов расположен на первом этаже, и сточные воды самотеком поступают в накопитель, представляющий собой стальной бак, облитованный внутри винипластом.

Из накопителя воды периодически направляют в стальные ванны, футерованные винипластом. Количество ванн обусловлено дебитом сточных вод, содержащих цианиды. Ванны снабжены катодными и анодными штангами, бортовыми вентиляционными отсосами, барботерами для сжатого воздуха, а также индивидуальными выпрямителями постоянного тока типа ВАС-600/300. При этом катоды изготавливают из стали 12Х18Н9Т, а аноды — из графита.

Для повышения электропроводности сточных вод перед электролизом вводят NaCl (5 г/л). После этого сточные воды в ванне перемешивают сжатым воздухом в течение 10–15 мин. Режим нейтрализации: $i_k = 2 \div 3$ А/дм², $S_k = 1,5$ дм²/л, $S_a:S_k = 1:1$, напряжение 36 В, температура 15–30°C, продолжительность электролиза 2,5–3 ч. Процесс нейтрализации заканчивают при полном отсутствии цианидов. В процессе электролиза на катодах и дне ванны скапливается шлам, который следует удалять 2 раза в год.

Шлам сжигают в электропечи при

1000–1200°C и в виде порошка, состоящего из смеси металлов (медь, никель и др.), отправляют на заводы по вторичной переработке цветных металлов.

Цианидсодержащие сточные воды или отработанные электролиты обезвреживают путем воздействия хлором, гипохлоритом или хлорной известью. Окисление цианида в сточных водах гипохлоритом протекает в несколько стадий с разложением на CO₂ и N₂.

Обезвреживание циана проводят только в щелочных растворах, при этом выпадают гидраты тяжелых металлов. Поэтому при окончательной очистке эти яды (за исключением цинка) полностью удаляются из сточных вод. Наличие тяжелых металлов наряду с цианидами обуславливает повышенный расход хлора. Положительное действие оказывает введение добавки сульфата окиси железа после обработки хлором.

Для очистки хромовокислых вод применяют ионообменные установки, так как химические методы экономически нерациональны. Для ионной очистки наиболее широко используют синтетическую смолу на основе стирол-дивинилбензола. Она характеризуется чрезвычайно высокой стойкостью против кислого щелочного и сильно окисляющего действия и обладает высокой обменной емкостью. Концентрированные растворы, содержащие более 25–40% хромовой кислоты, необходимо разбавлять водой перед проведением ионного обмена. При наличии в сточных водах 10%-ной хромовой кислоты можно проводить ~300 процессов обмена. Ионообменник наполнен мелкими зернами (менее 1 мм), помещенными на дно фильтра в цилиндрическом сосуде, изготовленном из материала, устойчивого против пропускаемой жидкости.

На предприятиях, работающих по регенерации (извлечению из сточных вод) хромовой кислоты с помощью катионного обмена, процесс следует

вести при меньшем ее содержании в сточных водах, так как это позволяет делать ионообменник малогабаритным, а эксплуатацию его более экономичной. После накопления в ионном обменнике посторонних металлов его промывают 10%-ной серной кислотой или соляной кислотой.

Непроточную воду из первой промывной ванны, в которой постепенно накапливается хромовая кислота и посторонние металлы, очищают с помощью катионного обменника. Анионный обменник, обогащенный хромовой кислотой, промывают 5–15%-ным раствором едкого натра. При этом хромовая кислота вначале получается в виде раствора хромата натрия, который пропускают через использованный катионный обменник для удаления металлов.

За рубежом для нейтрализации сточных вод и отработанных электролитов применяют так называемый комплексный метод. Участок нейтрализации находится на 900 мм ниже уровня основного здания. Все ванны для нейтрализации располагают ниже уровня пола. Уровень раствора в ваннах должен быть на 300 мм ниже уровня пола. Таким образом обеспечивается естественный сток отработанных электролитов.

Обработка фторсодержащих отходов осуществляется в ванне из бетона. Раствор перемешивают двумя пропеллерными мешалками, расположенными на одном валу, приводимом во вращение электродвигателем. При этом имеется устройство для контроля pH известковой взвеси, поступающей в ванну самотеком. Известковое молоко превращает растворимые фториды в нерастворимый фторид кальция. Средняя продолжительность пребывания известкового молока в ванне составляет 10 ч. Эффективное удаление фторидов происходит при высоком значении pH и длительной выдержке с использованием интенсивного перемешивания.

Нейтрализация использованных хромовых растворов и электролитов ведется также в бетонной емкости, футерованной поливинилхлоридом. Емкость заполняют электролитом и включают мешалку. Под действием сернистого газа, поступающего в емкость, шестивалентный хром восстанавливают до нерастворимого в щелочи трехвалентного хрома. Конец нейтрализации отмечают по изменению потенциала контрольных электродов специального прибора, погруженных в раствор. При этом сигнал поступает на реле, приводящее в действие насос, перекачивающий раствор из этой ванны в емкость для нейтрализации его кислотности. Наполнение емкости и нейтрализация шестивалентного хрома длится 20–30 мин (скорость потока 9 м³/ч).

Для нейтрализации цианистых растворов применяют газообразный хлор. Цианиды окисляются до двуокиси углерода и азота. Так как введение хлора приводит к снижению pH, то для повышения pH до 9 в раствор добавляют едкий натр. Хлор в виде газа поступает из резервуара непосредственно в испаритель, обогреваемый горячей водой, а затем через систему клапанов в нейтрализатор. Диффузоры для ввода хлора находятся на дне этой ванны. Мелкие пузырьки хлора полностью адсорбируются раствором, не достигая зеркала ванны. Затем содержимое ванны перекачивают в емкость для дальнейшей нейтрализации.

Пути снижения расхода промывных вод

Расход вод регулируют посредством измерения их электропроводности после промывки деталей. Автоматические приборы позволяют открывать клапан на входной линии при достижении в промывной ванне критической электропроводности. Окончательную промывку ведут в хлорированных углеводородах.

Наиболее рациональным способом экономии промывных вод, а, следовательно, и уменьшения расходов химикатов на их нейтрализацию, является способ каскадной промывки. Промывная ванна разделена сплошной стенкой на две самостоятельные половины. Вода поступает в воронку, снабженную трубкой (воронка приварена к трубке), которая не доходит до дна ванны примерно на 20–30 мм. Вода, выходя из трубки в придонной части первой половины ванны, проходит через весь объем и сплошную стенку, опускается под ложную стенку, недоходящую до дна ванны на 20–30 мм и затем поднимается во вторую половину ванны. Далее через штуцер (или карман), расположенный в верхней части ванны, вода направляется на слив в канализацию.

Такой способ промывки включает в себе предварительную и окончательную промывку. Свежая вода, поступающая в придонную часть и проходящая через всю толщу жидкости первой половины ванны, увлекает за собой смывые с деталей размягченные соли и переносит их во вторую половину ванны. Благодаря этому концентрация солей в первой половине ванны значительно меньше, чем во второй. Поэтому в первую половину ванны детали поступают практически без следов электролита. Каскадная промывка

позволяет снизить в 2 раза расход проточных промывных вод.

Другим путем, обеспечивающим экономии промывных вод, является деионизация или дистилляция. На многих предприятиях применяют ионообменную установку типа УЦ-2А.

Техническая характеристика установки УЦ-2А

Производительность, м ³ /ч	2
Давление воды, кгс/см ²	2–2,5
Удельное электрическое сопротивление воды после очистки, МОм/см	5–8
Число фильтрующих колонн:	
катионовых	2
ФСД	2
Потребляемая мощность, кВт	25
Площадь установки, м ²	150
Высота установки, м	3,5
Масса установки, кг	9500
Число людей, обслуживающих установку	2

В таких установках используют ионообменные смолы: катионит КУ2-8 и анионит АВ17-8. Для их регенерации в колоннах применяют соляную кислоту и едкий натр соответственно. Обессоленную воду используют для приготовления электролитов, заливки ванн-уловителей и для окончательной промывки деталей перед сушкой (особенно при покрытии деталей драгоценными металлами).

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХАХ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ И НОРМЫ

Для обеспечения безопасных условий работы необходимо знать допустимые концентрации токсичных и вредных веществ, входящих в состав растворов и электролитов (трихлорэтилен, цианиды, кислоты, щелочи и др.), использовать наиболее прогрессивные методы контроля за состоянием воздушной среды помещения, исправностью оборудования и приборов (источники и блоки питания в виде выпрямительных устройств; ультразвуковые преобразователи; электронагревательные системы и паровые коммуникации и т. д.), уделять как можно больше внимания условиям хранения и транспортировки ядохимикатов и др.

В гальванических цехах следует иметь горячую и холодную воду для смывания вредных веществ, попавших на рабочего; аптечки, укомплектованные средствами, необходимыми для оказания первой помощи при отравлении, ожогах и т. д. Лица, допущенные к выполнению гальванических операций и прошедшие предварительный медицинский осмотр, должны ежегодно проходить инструктаж по технике безопасности с регистрацией в специальном журнале.

Состояние воздушной среды, планировка гальванических цехов и организация рабочих мест должны соответствовать санитарным нормам СИ 245–71, утвержденным ГОСстроем СССР 5.11.71 г. Для обеспечения безопасности обслуживающего персонала в гальванических цехах работы с хлорированными

углеводородами (трихлорэтилен, фреон и др.) следует проводить в помещениях с индивидуальной приточно-вытяжной вентиляцией. При очистке деталей в таких растворителях не допускать уноса растворителей. Ванны с цианистыми и цианидферратными электролитами должны быть оборудованы двусторонней бортовой вентиляцией и блокировкой, сообщающей об ее отключении. Концентрированные цианистые растворы следует готовить в отдельном изолированном помещении, снабженном обособленной вентиляцией и всеми средствами безопасности (шланговым противогазом, сигнализацией, блокировкой и др.). Обслуживающий персонал, работающий с цианидами, должен находиться на рабочем месте в шланговом или специально предназначенном противогазе. Список работающих утверждает главный инженер предприятия.

При работе с растворителями не следует допускать искрообразования и накопления статического электричества, а также близкого контакта с электро- или теплоносителями. Вентиляционные системы для цианистых и кислых электролитов должны быть раздельными. Промывные ванны необходимо устанавливать в непосредственной близости от рабочих ванн с тем, чтобы исключить попадание электролита на пол.

Данные о предельно допустимых концентрациях ядовитых газов и пыли в воздухе приведены в табл. 67.

Хлорированные углеводороды токсичны, поэтому необходимо применять

67. Предельно допустимые концентрации наиболее известных газов и пыли ядовитых веществ

Наименование вещества	Концентрация, мг/л
Цианистый водород	0,0003
Хромовый ангидрид	0,0001
Оксид углерода	0,02
Оксид этилена	0,001
Хлористый водород	0,005
Фтористый водород	0,0005
Серная кислота	0,002
Азотная кислота	0,002
Трихлорэтилен	0,05
Сероводород	0,005
Оксиды азота	0,005
Свинец и его соединения	0,00001
Ртуть металлическая	0,00001
Мышьяковистый водород	0,0003
Бензин	0,1
Спирт метиловый	0,05
Аммиак	0,02
Анилин, толуидин	0,003
Ацетон	0,2

Примечание. При наличии в воздухе нескольких вредных веществ их суммарная концентрация не должна превышать допустимого значения для наиболее вредного соединения.

местную вентиляцию (плотность паров трихлорэтилена и перхлорэтилена в 4,5 раза выше, чем воздуха). При этом скорость отсоса должна составлять 20 м³/мин на 1 м² границы раздела пар — воздух со скоростью в щелях 150—360 м/мин. Отсос паров растворителя необходимо осуществлять через отверстие, расположенное в нижней части кожуха установки для обезжиривания.

При соблюдении приведенных правил обезжиривание в хлорированных углеводородах можно считать безопасным процессом. Однако следует помнить, что избыточная концентрация таких растворителей приводит к головной боли, чрезмерной усталости, раздражению кожи и слизистых оболочек. На воздухе эти растворители быстро удаляются из организма. При

работе с три- и перхлорэтиленом открытые участки кожи рекомендуется смазывать ланолиновой мазью, которая снижает сухость кожи.

Хлорированные углеводороды с низкой температурой испарения (ниже 40°C), например хлористый метилен, следует хранить в плотно закрытых контейнерах, а смоченную ими ветошь не выбрасывать. Одним из основных преимуществ хлорированных углеводородов перед легко воспламеняющимися жидкостями (бензин, керосин, и др.) является их пожарная безопасность.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ РАБОТЕ

К проведению подготовительных операций и нанесению покрытий допускаются рабочие в соответствующей спецодежде (комбинезоне или халате, резиновых сапогах и резиновых перчатках).

При загрузке и разгрузке деталей, особенно из травильных, обезжиривающих, цианистых и других токсичных растворов, а также при разливе кислот и щелочей, дроблении и взвешивании различных химикатов необходимо пользоваться защитными очками.

При попадании кислот в цианистые растворы образуется синильная кислота — сильнейшее отравляющее вещество, наличие которого даже при незначительной концентрации в окружающей атмосфере опасно для жизни человека. Поэтому все детали после обработки в кислотах перед загрузкой в цианистые электролиты и после обработки в них следует тщательно промыть.

Электролиты для хромирования в процессе работы выделяют значительное количество испарений и мелких капель хромовой кислоты, разрушающе действующих на кожу, слизистые оболочки и дыхательные органы человека. С целью уменьшения уноса хромового электролита в вентканалы и предотвращения испарения и раз-

брызгивания его, в раствор вводят «Хромин» или зеркало электролита покрывают пенопластом. Хромировщики должны работать в кислотостойкой защитной одежде. Слизистую оболочку носа, а также руки перед работой рекомендуется смазывать медицинским вазелином.

При составлении травильных растворов следует помнить, что кислоту добавляют в воду, а не наоборот.

Рабочую спецодежду необходимо систематически стирать. После работы с цианистыми соединениями или растворами одежду перед стиркой следует подвергать нейтрализации и промывке.

ТРЕБОВАНИЯ К САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКОМУ ОБОРУДОВАНИЮ

Основные нормативные материалы для проектирования гальванических цехов подробно описаны в «Указаниях по проектированию отопления и вентиляции предприятий машиностроительной промышленности, гальванические и травильные цехи».

Шлифовально-полировальное отделение должно быть отгорожено и удалено от гальванического отделения, чтобы шлифовальная пыль не могла попасть в ванны. Объем воздуха, отсасываемого от шлифовально-полировальных станков, должен составлять 4—5 м³/ч на 1 мм диаметра круга. Скорость движения воздуха в трубопроводах принимают равной 15 м/с, при этом скорость в открытом сечении кожуха должна быть не менее 3—4 м/с. Вентиляционная система шлифовально-полировального отделения должна иметь отдельный выход в атмосферу. На выходе вытяжной вентиляции устанавливают циклоны и отстойники для очистки воздуха от пыли. В холодный период года в таких отделениях следует предусматривать механический приток воздуха в верхнюю зону помещения со скоростью не более 0,3 м/с в рабочей зоне.

Дробеструйное (гидропескоструйное) отделение также должно быть изолировано. Его следует размещать у наружной (нефасадной) стены здания. Защита рабочих от пыли при очистке деталей в камерах осуществляется с помощью скафандров, в которые подается чистый воздух через резиновые трубки в количестве 170—200 л/мин на человека. Из дробеструйных шкафов, закрытых шкафов и аппаратов воздух отсасывается через находящиеся в их верхней части вентиляционные патрубки. Скорость движения воздуха в воздуховодах от дробеструйных шкафов 18—20 см/с. Количество воздуха зависит от внутреннего объема камер. Так, при объеме камеры 0,5 м³ объем отсасываемого воздуха составляет 1500 м³/ч, а при объеме 10 м³ он равен 8500 м³/ч. Отсасываемый воздух проходит через фильтр, в котором оседают крупные частицы пыли, и поступает в увлажнительную камеру. Затем воздух направляется в мокрый гравийный фильтр и с помощью вентилятора удаляется в атмосферу.

Находящиеся в гальванических цехах ванны с вредными выделениями оборудуются бортовыми отсосами. Ванны, в которых выделяется большое количество вредных газов (ванны для травления меди и ее сплавов в азотной кислоте или ванны для составления концентрированных цианистых растворов) устанавливают в вытяжные шкафы. Кроме бортовых отсосов в гальванических цехах имеется общая вытяжка из верхних зон помещения и общий приток.

В зависимости от выделяющихся примесей, температуры электролита, концентрации компонентов, входящих в состав электролитов и плотности тока все существующие вентилируемые ванны можно разделить на шесть групп (табл. 68).

Для V группы ванн при укрытии их зеркала испарения поплавками или пеной не следует предусматривать местную вентиляцию, например при

68. Объем воздуха, удаляемого с поверхности

Бортовые отсосы	Объем воздуха (в м³/г) для групп ванн					
	I	II	III	IV	V	VI
Двусторонние: обычные опрокинутые	1500	1000	750	500	250	—
Односторонние: обычные опрокинутые	2100	1400	1050	700	350	—
	1900	1200	900	650	300	—

Примечание. Длина ванн 1 м, ширина 0,4 м, расстояние от уровня электролита до верхней кромки ванны 120 мм.

кислом лужении, при никелировании без воздушного перемешивания, при промывке в горячей воде и др. К VI группе относятся электролиты кислого цинкования с плотностью тока 1,5 А/дм²; анодирования алюминия в щавелевой кислоте, активирования в серной и соляной кислотах, цинкования и кадмирования в аммиачном растворе, нейтрализации в щелочном растворе и др.

При расчете объема воздуха, удаляемого из вытяжных шкафов для обезжиривания мелких деталей органическими растворителями, для приготовления растворов, а также для травления деталей в кислотах скорость всасывания воздуха в рабочих проемах

принимают равной 0,5 м/с. Скорость воздуха в рабочем проеме вытяжных шкафов для травления меди и ее сплавов должна быть 1–1,5 м/с. При этом $\frac{2}{3}$ общего объема воздуха удаляют из нижней зоны.

Воздуховоды рекомендуется располагать в подвальных помещениях или в специальных вентиляционных каналах (подпольные воздуховоды), имеющих антикоррозийную защиту. При наличии агрессивных сред (кислотные пары, брызги) внутреннюю поверхность канала следует футеровать метлахской плиткой на кислотоупорном вяжущем материале.

Наибольшее распространение имеют вентиляторы низкого давления (80–100 кгс/м²). Вентиляторы ЦЧ-70 обладают высокими аэродинамическими качествами. Отличительной их особенностью является наличие участка входа в колесо, который обеспечивает плавное течение воздуха с минимальными потерями. Благодаря этому вентиляторы типа ЦЧ-70 имеют высокий КПД, достигающий 80%. Они малошумны в работе. При наличии агрессивных сред колесо вентилятора защищают асбобинилом или полиизобутиленом либо изготавливают из кислотостойких сплавов. Для подогрева воздуха точной вентиляции применяют калориферы и агрегаты. По трубкам проходит теплоноситель — пар или горячая вода, а воздух снаружи омывает трубки и пластины.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Экономическую эффективность внедрения новых технологических процессов нанесения гальванических покрытий следует определять на основе сравнения показателей внедряемого варианта с показателями исходного (базового) варианта. За базу сравнения принимают действующие и наиболее распространенные на предприятиях технологические процессы нанесения покрытий.

Необходимым условием определения сравнительной экономической эффективности является сопоставимость вариантов по объему производства (квадратные метры поверхности покрытия) и по действующим на расчетный период ценам, тарифам и ставкам. Если разработка, внедрение и освоение новой техники предусматриваются на несколько лет, основные экономические показатели необходимо корректировать по базовому варианту с учетом их изменений к моменту внедрения новой техники за счет дальнейшего освоения и лучшего использования применяемой техники.

ОСНОВНЫЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Основными показателями экономической эффективности внедрения технологических процессов нанесения гальванических покрытий являются:

- 1) капитальные вложения;
- 2) себестоимость продукции по изменяющимся видам затрат;

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

3) сроки окупаемости капитальных вложений и коэффициенты эффективности;

4) производительность труда (количество продукции на одного рабочего).

К дополнительным показателям экономической эффективности относят:

1) снижение трудоемкости процесса нанесения покрытий на детали;

2) экономию материалов;

3) количество продукции, получаемой с 1 м² производственной площади;

4) уменьшение потерь времени на временную нетрудоспособность при профессиональных заболеваниях.

Капитальные вложения необходимо рассчитывать отдельно по базовому и внедряемому вариантам. Общие капитальные вложения (в руб.) рассчитывают как сумму всех единовременных затрат на внедрение данного технологического варианта по формуле

$$K = K_{пл} + K_0 + K_{кт} + K_{п}$$

где $K_{пл}$ — стоимость производственной площади, руб.; K_0 — стоимость оборудования, руб.; $K_{кт}$ — стоимость коммуникаций и средств для обеспечения техники безопасности, руб.; $K_{п}$ — затраты на разработку нового технологического процесса, руб.

Дополнительные капитальные вложения в рублях определяют как разность общих капиталовложений по сравнимым вариантам

$$K_d = K_2 - K_1,$$

где K_2, K_1 — общие капитальные вложения во внедряемый и базовый варианты, руб.

В процессе расчета экономической эффективности учитывают число ванн, необходимых для нанесения данного покрытия,

$$П = \frac{ВТ}{\Phi_B SK},$$

где $В$ — годовая программа нанесения покрытий на детали, $м^2$; $Т$ — время выдержки детали в ванне, ч; Φ_B — годовой фонд времени работы оборудования с учетом коэффициента использования оборудования, ч; S — одновременная загрузка одиночной ванны, $м^2$; K — коэффициент загрузки (обычно принимается равным 0,8).

ГОДОВАЯ ЭКОНОМИЯ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОДУКЦИИ (ТЕКУЩИЕ ЗАТРАТЫ)

Изменение себестоимости или годовую экономию (в руб.) определяют путем сравнения себестоимости годового выпуска покрытых деталей в базовом и внедряемом вариантах по формуле

$$\Delta = C_1 - C_2,$$

где C_1, C_2 — себестоимость годовой программы нанесения покрытий на детали в базовом и внедряемом вариантах, руб.

В состав себестоимости входят следующие затраты: заработная плата с начислениями, стоимость химикатов, стоимость тепло- и электроэнергии, амортизационные отчисления и затраты на текущий ремонт оборудования.

Фонд заработной платы (в руб.) при работе на стационарных ваннах

$$Д = tBzPD_3D_0,$$

где t — трудоемкость нанесения $1 м^2$ покрытия, чел/ч; $В$ — годовая программа нанесения покрытия на детали, $м^2$; z — тарифная ставка рабочего, руб/ч; P — коэффициент переработки

норм; D_3 — коэффициент, учитывающий дополнительную заработную плату (1,05–1,10); D_0 — коэффициент, учитывающий отчисления на социальное страхование (1,06–1,10).

Фонд заработной платы (в руб.) при наличии норм обслуживания оборудования (автоматических линий) определяют по формуле

$$\Phi = RC\Phi_0D_0 \cdot 12,$$

где R — норма обслуживания оборудования в одну смену, чел.; C — число смен работы линий; Φ_0 — среднемесячная заработная плата одного рабочего, руб.; D_0 — коэффициент, учитывающий отчисления на социальное страхование; 12 — число месяцев в условном году.

Затраты на химикаты (в руб.) рассчитывают по формуле

$$\sum_i C_x = X_{уд}BH,$$

где C_x — сумма затрат на различные химикаты для выполнения годовой программы нанесения покрытий на детали, руб.; $X_{уд}$ — удельная норма расхода одного вида химикатов на нанесение $1 м^2$ покрытия с учетом заданной толщины покрытия, г; B — годовая программа нанесения покрытий на детали, $м^2$; H — стоимость 1 кг химикатов, руб.

Стоимость электроэнергии

$$C_{10} = \frac{UPBr}{0,7 \cdot 1000} \cdot D_3,$$

где U — напряжение на ванне, В; P — плотность тока на $1 дм^2$ поверхности, А/дм²; B — годовая программа нанесения покрытий на детали, $м^2$; r — время выдержки деталей в электролите, ч; 0,7 — коэффициент полезного действия; 1000 — коэффициент перевода в киловатт-часы; D_3 — стоимость

1 кВт·ч технологической электроэнергии, коп.

Стоимость электроэнергии, потребляемой вспомогательным оборудованием (в руб.) рассчитывают по формуле

$$C_{сз} = M_3 K_3 K_n T C_{цз},$$

где M_3 — установленная мощность электропотребителей, кВт; K_3 — коэффициент загрузки электропотребителей, учитывающий недогрузку потребителей по мощности и времени работы; K_n — коэффициент, учитывающий потери силы тока в сети; T — годовой фонд времени работы электродвигателей при работе в одну смену, ч; C — число смен работы потребителей; D_3 — стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, руб.

Для укрупненных расчетов производство $K_3 K_n$ принимают равным 0,7.

Стоимость пара, сжатого воздуха и воды, расходуемых на технологические цели за год, рассчитывают по формуле

$$C_3 = bBЦ,$$

где b — норма расхода данного вида энергии для нанесения $1 м^2$ покрытия; B — годовая программа нанесения покрытия на детали, $м^2$; $Ц$ — стоимость единицы данного вида энергии (или технологической воды).

Затраты на текущий ремонт и содержание гальванического оборудования принимают равными 3–5% от стоимости оборудования.

ПРОЧИЕ ЗАТРАТЫ, ВОХОДЯЩИЕ В СЕБЕСТОИМОСТЬ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛИ

Затраты на переделку покрытия следует определять процентом забракованных деталей с учетом затрат на покрытие по каждому из сравниваемых вариантов отдельно.

Стоимость неисправимого брака определяется суммой полной цеховой се-

бестоимости забракованных деталей (по себестоимости заготовительного цеха) и полной цеховой себестоимости операции нанесения покрытия (за вычетом стоимости лома отходов и суммы, удержанной с виновных). Если в сравниваемых вариантах изменяется численность рабочих, то при определении затрат на годовую программу нанесения покрытий на детали учитывается размер накладных расходов по охране труда (спецодежда, молоко, вытяжная вентиляция). Накладные расходы по охране труда в гальванических цехах составляют 6–8% от заработной платы.

Внедрение мероприятий, в результате которых обеспечивается рост объема производства продукции, приводит к относительной экономии условно-постоянной части накладных расходов, т. е. расходов, не связанных с изменением выпуска продукции (заработная плата цехового и управленческого персонала, затраты на освещение и отопление помещения цеха, затраты на исследования, разработки и т. д.).

Экономия постоянной части накладных расходов (в руб.) рассчитывают по формуле

$$\Delta_{уп} = H_{пл} \left(\frac{B_n}{B_c} - 1 \right),$$

где $H_{пл}$ — годовая сумма условно-постоянной части накладных расходов по базовому варианту, руб.; B_n — выпуск продукции в натуральном выражении по внедряемому варианту, $м^2$; B_c — выпуск продукции в натуральном выражении по базовому варианту, $м^2$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОКА ОКУПАЕМОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Срок окупаемости дополнительных капитальных вложений

$$T_{ок} = \frac{K_2 - K_1}{C_1 - C_2} = \frac{K_{доп}}{\Delta},$$

где $K_{\text{доп}}$ — дополнительные капитальные вложения, руб.; $\mathcal{E}$ — годовая экономия, руб.

Коэффициент экономической эффективности дополнительных капитальных вложений является величиной, обратной сроку окупаемости и характеризует экономии, приходящуюся на 1 руб. одновременных капитальных вложений:

$$E = \frac{C_1 - C_2}{K_2 - K_1} = \frac{\mathcal{E}}{K_{\text{доп}}} = \frac{1}{T_{\text{ок}}}.$$

Нормативный коэффициент экономической эффективности $E = 0,12$.

ФАКТОР ВРЕМЕНИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

При длительных разработках технологических процессов нанесения гальванических покрытий (более двух лет) и различном распределении капиталовложений по периодам в расчете экономической эффективности следует учитывать фактор времени.

Затраты (в руб.), производимые в различное время, находят по формуле

$$K_T = K_0(1 + E)^T,$$

где K_T — эквивалентные капиталовложения через T лет, руб.; K_0 — капиталовложения в текущем периоде, руб.; E — нормативный коэффициент эффективности для приведения разновременных затрат (принимают равным 0,08); T — период времени, год.

ПОКАЗАТЕЛИ РОСТА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТРУДА

В качестве единого для всех видов работ показателя, отражающего рост производительности труда, следует принимать экономию рабочей силы (в %), определяемую по формуле

$$\Delta W = \frac{\Delta R}{R - \Delta R} 100,$$

где ΔR — численность высвобожденных рабочих; R — общая численность рабочих.

Снижение трудоемкости (в %)

$$\Delta N_i = \frac{t_1 - t_2}{t_1} 100,$$

где t_1 и t_2 — трудоемкость нанесения 1 м² покрытия в сравниваемых вариантах, чел./ч.

Численность относительно высвобождаемых рабочих

$$\Delta R = \frac{\Delta t B}{T_p},$$

где Δt — изменение трудоемкости нанесения 1 м² покрытия, чел./ч; B — годовая программа нанесения покрытий на детали в сравниваемых вариантах, м²; T_p — годовой фонд времени одного рабочего (в среднем равен 1835 чел./ч).

ГОДОВАЯ ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ НОВОЙ ТЕХНИКИ

При сравнении нескольких вариантов основным показателем экономической эффективности является минимум затрат. Наиболее эффективный вариант определяется минимумом приведенных затрат, которые следует рассчитывать по формуле

$$Z_{\text{мин}} = C + E_n K,$$

или

$$Z_{\text{мин}} = K + T_n C,$$

где C — себестоимость годовой программы нанесения покрытий на детали по тем же вариантам, руб.; E_n — нормативный коэффициент сравнительной экономической эффективности; K — капитальные затраты по каждому варианту, руб.; T_n — срок окупаемости.

Годовая экономия от внедрения новой техники (в руб.) определяется из разности приведенных затрат базового и внедряемого вариантов

$$\mathcal{E}_{\text{эв}} = (C_1 + E_n K_1) - (C_2 + E_n K_2),$$

где C_1, C_2 — себестоимость годовой программы нанесения покрытий на детали в базовом и внедряемом вариантах, руб.; K_1, K_2 — общие капиталовложения в базовом и внедряемом вариантах, руб.; E_n — нормативный коэффициент сравнительной экономической эффективности.

ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕКУЩИХ ЗАТРАТ И ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Затраты на доставку горючих и взрывоопасных химических материалов в цех со склада (в руб.) определяют по формуле

$$\Phi_T = t \cdot 262z,$$

где t — время, затрачиваемое в сутки на транспортирование взрывоопасных и горючих химических материалов, ч; 262 — число рабочих дней в году; z — среднечасовая заработная плата техника, руб.

Коэффициент увеличения съема продукции с 1 м² производственной площади при интенсификации процессов нанесения покрытий

$$K_c = \frac{S_n}{S_0},$$

где S_n, S_0 — съем продукции с 1 м² производственной площади при интенсифицированном и обычном процессах нанесения покрытия, м².

Возможную годовую программу нанесения покрытий при интенсифицированном процессе определяют по формуле

$$B_n = B_0 - K_c,$$

где B_0 — годовая программа нанесения покрытий на детали при обычном процессе нанесения покрытия, м²; K_c — коэффициент увеличения съема продукции с 1 м² производственной площади при интенсификации процессов нанесения покрытий.

Применение нетоксичных электролитов способствует уменьшению по-

терь времени на временную нетрудоспособность при профессиональных заболеваниях и увеличивает объем выпускаемой продукции (в м²), который следует рассчитывать по формуле

$$B = B_1 - B_d,$$

где B_1 — плановая годовая программа нанесения покрытий на детали, м²; B_d — объем дополнительно покрываемой поверхности, м².

Объем дополнительно покрываемой поверхности (в м²)

$$B_d = Wt,$$

где W — выработка продукции на одного человека, м²; t — потери времени на временную нетрудоспособность при профессиональных заболеваниях, ч.

ЭКОНОМИЯ ФОНДОВ СОЦИАЛЬНОГО СТРАХОВАНИЯ

Экономия фондов социального страхования (в руб.) достигается за счет сокращения времени нетрудоспособности при профессиональных заболеваниях, достигаемого в результате применения нетоксичных электролитов вместо цианистых:

$$\mathcal{E}_{\text{сс}} = R \Phi_0 \cdot 12,$$

где R — среднегодовое число больных рабочих с временной нетрудоспособностью (определяется по статистическим данным предприятия); Φ_0 — среднемесячная заработная плата одного рабочего, руб.; 12 — число месяцев в условном году.

ЭКОНОМИЯ ОТ ВНЕДРЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Экономию в сфере производства (в руб.) от увеличения долговечности деталей за счет меньшей потребности в эксплуатации более долговечных деталей определяют по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{ин}} = C_1 - \frac{C_2}{K_d},$$

где C_1, C_2 — сумма текущих затрат на производство годовой программы деталей с первоначальной и повышенной долговечностью, руб.; K_d — коэффициент повышения долговечности, который следует определять по формуле

$$K_d = \frac{T_2}{T_1},$$

здесь T_1, T_2 — срок службы деталей с первоначальной и повышенной долговечностью.

ЭКОНОМИЯ ОТ ВНЕДРЕНИЯ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Экономия от внедрения нормативно-технической документации определяют с учетом внедрения типовых технологических процессов нанесения гальванических покрытий, приведенных в документации и сокращения длительности цикла подготовки производства гальванических покрытий.

Экономию от сокращения цикла подготовки производства в результате внедрения нормативно-технической документации следует определять исходя из следующих факторов:

1) снижения трудоемкости работы технологов за счет сокращения исследовательских и экспериментальных работ благодаря наличию типовых решений;

2) привлечения инженерно-технических работников более низкой квалификации для подготовки производства;

3) сокращения расхода материалов на исследовательские и экспериментальные работы.

Экономия от сокращения длительности цикла подготовки производства является единовременной на полный период производства новых изделий. Длительность производства новых изделий принята равной пяти годам, т. е. коэффициент приведения равен 0,2. Годовую экономию от сокращения цикла подготовки производства (в руб.) при внедрении нормативно-технической документации рассчитывают по формуле

$$\mathcal{O}_{\text{год}} = \mathcal{O}_{\text{ц}} K,$$

где $\mathcal{O}_{\text{ц}}$ — сокращение стоимости расходовемых материалов, руб.; K — коэффициент приведения.

Суммарную годовую экономию от внедрения нормативно-технической документации на данном предприятии (в руб.) определяют по формуле

$$\mathcal{O}_{\text{нд}} = \sum \mathcal{O}_{\text{гп}} + \mathcal{O}_{\text{год}}$$

где $\sum \mathcal{O}_{\text{гп}}$ — годовая экономия от внедрения типовых технологических процессов, приведенных в нормативно-технической документации, руб.; $\mathcal{O}_{\text{год}}$ — годовая экономия от сокращения цикла подготовки производства в результате внедрения документации, руб.

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1969. 512 с.
2. Бусен А. И., Ефимов И. П. Словарь химических терминов. М., Просвещение, 1971. 208 с.
3. Вайнер Я. В., Дасоян М. А. Технология электрохимических покрытий. Л., Машиностроение, 1972. 464 с.
4. Вишномирский Р. М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М., Наука, 1969. 244 с.
5. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М., Химия, 1969. 720 с.
6. Гальванотехника благородных и редких металлов/П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова. Л., Машиностроение, 1970. 248 с.
7. Грилихес С. Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. Л., Машиностроение, 1971. 120 с.
8. Деттнер Х., Эльзе Д. Ж. Справочное руководство по гальванотехнике: Пер. с нем.; Под ред. В. И. Лайнера. М., Металлургия, 1969. Ч. 1. 414 с.
9. Жук Н. П. Курс коррозии. М., Металлургия, 1969. 408 с.
10. Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов: Пер. с нем.; Под ред. Н. Т. Кудравцева. М., Металлургия, 1974. 136 с.
11. Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., Металлургия, 1967. 384 с.
12. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., Металлургия, 1974. 560 с.
13. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. М., Металлургия, 1972. 543 с.
14. Макарова Н. А. и др. Металлопокрытия в автомобилестроении/Н. А. Макарова, М. А. Лебедева, В. Н. Набокова. М., Машиностроение, 1977. 244 с.
15. Мельников П. С. и др. Технология осаждения электролитического сплава — золото — серебро — медь./П. С. Мельников, К. Н. Любимова, Т. Н. Валиева. Казань, ЦНТИ, 1964. 12 с.
16. Мельников П. С. и др. Электроосаждение цинковых покрытий из саморегулирующихся электролитов./П. С. Мельников, Р. С. Сайфуллин, В. П. Григер. — Журнал прикладной химии, 1975, № 2, т. 48. с. 361—366.
17. Мельников П. С. Покрытия сплавом золото — серебро из саморегулирующегося электролита. — Журнал прикладной химии, 1977, № 11, т. 50, с. 2586—2587.
18. Мельников П. С. Кадмисевые покрытия из саморегулирующихся цианидных электролитов. — В кн.: Электронная техника, М., 1977, вып. 5 (84), с. 45—49.
19. Никандрова Л. И. Химические способы получения металлических покрытий. Л., Машиностроение, 1971. 104 с.
20. Писаренко В. В. Справочник лаборанта-химика. М., Высшая школа, 1970. 192 с.
21. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М., Химия, 1972. 167 с.
22. Прикладная электрохимия./Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян и др. Л., Химия, 1967. 600 с.
23. Шиголов П. В. Электролитическое и химическое полирование металлов. М., АН СССР, 1969. 186 с.
24. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л., Машиностроение, 1971. 126 с.
25. Ямпольский А. М., Ильина В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л., Машиностроение, 1972. 224 с.

Автоматы для золочения — Технические характеристики 228, 229 — Устройство 228, 229 — — автооператорного типа — Назначение 227 — Технические характеристики 227
Адсорбция химическая 4
Алюминий — Коррозия 14—16
 — Окисные покрытия 214—217
 — Подготовка под гальванопокрытия 56—58
 — Свойства 14—16
 — Способы нанесения 81, 82
 — Сочетания 11
Анализ химический качественный — Определение ионов 247—249 — Подготовка 246 — Принципы 246 — Проведение 246, 247 — — количественный — Принципы — 249 — Проведение 249—252
Анодирование — Применение 215
 — — в ортофосфорном электролите 217
 — — в сернокислом электролите 215, 216
 — — в сульфасалициловом щавелевом электролите 216
 — — в хромовокислом электролите 216
 — — твердое 216
Атмосфера — Характеристика 8
Бериллий — Подготовка под гальванопокрытия 58
 — Способы нанесения 81
Биокоррозия 9, 10
Бронзы — Коррозия 24
 — Электролиты 259
Ванны гальванические — Виды 222, 226
 — Конструктивные особенности 222, 223
 — Материалы 221
 — Технические характеристики 223
Вещества поверхностно-активные — Применение 39
Висмут — Режимы нанесения 145, 146
 — Свойства 15, 16, 28
Воды промывные — Предельно допустимая концентрация веществ 274
 — Расход 274 — Снижение расхода 277, 278
 — — сточные — Нейтрализация 274—277 — Предельно допустимая концентрация вредных веществ 275

Вольфрам — Подготовка под гальванопокрытия 63
 — Свойства 15, 16, 26
Восстановление катодное — Общие закономерности 39, 40
 — — ионов водорода — Стадии 36, 37
 — — металлов — Недостатки 68 — Преимущества 68, 69
Галлий — Способы нанесения 84, 185
Германий — Способы нанесения 85
Детали стальные — Подготовка под гальванопокрытия 41, 42, 54—56
Железо — Виды коррозии 20—22
 — Нанесение покрытия сплавами
 — Свойства 15, 16
 — Способы нанесения 102—104
Законы Фарадея 30
Золото — Катодное восстановление сплавов 199—207
 — Кинетика катодного восстановления 195
 — Нормы расхода анодного металла 272
 — Применение покрытий 194
 — Регенерация отходов 207, 208
 — Свойства 15, 16, 27
 — Свойства покрытий 194
 — Сочетания 11
 — Условия осаждения Au 76, 77
 — Электролиты 194—199, 260, 261
Золото — серебро — Электролиты 261
Индий — Способы нанесения 86, 87
Иридий — Режимы нанесения 190, 191
 — Свойства 15, 16, 27
 — Свойства покрытий 190
Испытания коррозионные — Виды 245, 246 — Задачи 245
Кадмий — Основные дефекты покрытия 178
 — Покрытие сплавами 179, 180
 — Применение 175
 — Режимы нанесения 175—178
 — Свойства 15, 16, 25
 — Свойства покрытий 175
 — Сочетания 11
 — Удаление некачественных покрытий 178, 179

— Электролиты 175—178, 254, 255
Кобальт — Коррозия 22
 — Покрытия сплавами 110, 111
 — Свойства 22, 23
 — Способы нанесения 108—110
 — Условия осаждения 74
Коррозия — Виды 613
 — Причины возникновения 4, 5
 — Степень 8, 10
 — Теоретические основы 4
Коррозия атмосферная 7—9
 — — газовая 6, 7
 — — контактная 10—12
 — — при трении 12
 — — точечная 12, 13
Латунь — Коррозия 23, 24
 — Электролиты 259
Линии автоматические — Технические характеристики 226—228
 — Устройства 226
 — — агрегатные многопозиционные — Технические характеристики 227 — Устройство 227
Лужение — Основные дефекты 74
 — Процесс осаждения 73, 74
Магний — Подготовка под гальванопокрытия 60—62
 — Сочетания 11
Марганец — Способы нанесения 101, 102
Материалы изоляционные — Подготовка под гальванопокрытия 65—67
Медь — Коррозия 23, 24
 — Контроль износостойкости 243
 — Особые случаи меднения 133, 134
 — Подготовка под гальванопокрытия 58, 59
 — Покрытия комбинированные 134, 135
 — Покрытия сплавами 129—133
 — Применение покрытий 122
 — Процесс осаждения 73
 — Свойства 15, 16
 — Сочетания 11
 — Удаление некачественных покрытий 128, 129
 — Электролиты 122, 127, 255, 256
Металлы — Группы по трудоемкости восстановления ионов 36
 — Катодное восстановление 33—35
 — Кристаллическая структура 17, 18
 — Подготовка под гальванопокрытия 52—65
 — Условия эксплуатации 245
 — Физико-механические свойства 15, 16
 — Химические свойства 15
 — Химическое окисление 219, 220
Метод весовой 237
 — — капельный 231

— — крацевания 242
 — — кулонометрический 234—237
 — — магнитный 237—239
 — — металлографический 237
 — — навивки 242
 — — нагрева 242
 — — наложения паст 239, 240
 — — наложения фильтровальной бумаги 240, 241
 — — полирования 241, 242
 — — сочленения (или расчленения) 243
 — — цветной 240
 — — электромагнитный 237—239
 — — электроструйный 231, 232
Молибден — Подготовка под гальванопокрытия 63
 — Способы нанесения 85, 86
Мышьяк — Катодное восстановление 143
Никель — Комбинированные покрытия 119, 120
 — Коррозия 22, 23
 — Особые случаи никелирования 116, 117
 — Подготовка под гальванопокрытия 56, 60
 — Покрытия сплавами 117—119
 — Причины некачественных покрытий 70, 71
 — Процесс осаждения 69—72
 — Растворы для химических покрытий 263, 264
 — Свойства 15, 16
 — Свойства покрытий 70, 71
 — Сочетания 11
 — Удаление некачественных покрытий 120, 121
 — Условия нанесения 112—116
 — Электролиты 256
Нормы расхода материалов на подготовку и специальные операции 266, 267
 — — на электрические и химические покрытия 267—270
Нормы расхода металла покрытия 270
 — — растворимых анодов 271
 — — цианида калия 270, 271
 — — цианистого натрия 270, 271
Оборудование — Санитарно-технические требования 281
 — — для гальтовки и подводного полирования 223
 — — для металлоочистки 224
 — — для обезжиривания в органических растворителях 224, 225
 — — для полирования 223
 — — для сушки деталей 225
 — — для фильтрации электролитов 225
 — — для шлифования 223
 — — электрическое 225, 226
Обработка гидроскоструйная 52, 53
 — — металлическим песком 53

Олово — Коррозия 26
 — Основные дефекты 184, 185
 — Покрытия сплавами 185—189
 — Применение 181
 — Растворы для химического покрытия 264
 — Режимы нанесения 181—184
 — Свойства 15, 16, 25, 26
 — Свойства покрытий 181
 — Сочетания 11
 — Удаление качественных покрытий 185
Электролиты 181—184, 257—259
Осний — Режимы нанесения 190
Палладий — Нормы расхода анодного металла 272
 — Основные дефекты 156
 — Особый случай палладирования 156, 157
 — Покрытия сплавами 157, 158
 — Регенерация и очистка электролитов 155, 156
 — Режимы нанесения 153—155
 — Свойства покрытия 152, 155
 — Сочетания 11
 — Условия осаждения 75, 76
 — Электролиты 75, 76
Платина — Покрытия сплавами 192, 193
 — Применение покрытий 191
 — Режимы нанесения 191
 — Свойства 15, 16, 27
Покрытия — Восстановление из газовой среды и расплава 77
 — Контроль внутренних напряжений 244
 — Контроль наводороживания 244
 — Контроль пористости 239—241
 — Контроль прочности сцепления с основой 24, 242
 — Контроль твердости 242, 243
 — Контроль толщины 230—239
 — Контроль электрических параметров 243, 244
 — Нанесение натиранием 79
 — Требования к деталям перед нанесением 41, 42
Покрытия гальванические — Выбор вида 44—51 — Обозначения 43, 44 — Общие требования 42, 43 — Толщина 44—51
 — диффузионные — Недостатки 78 — Применение 77 — Способы получения 77, 78
 — — окисные — Механизм образования 213, 214 — Нанесение 212 — Наполнение 218, 219 — Применение 212, 213 — Свойства 212, 213
 — — химические — Виды 69—77 — Преимущества 69 — Способы получения 69
Полирование 53, 54
Приборы для бесконтактного реверса тока 229, 230

— — для регулирования температуры электролита 230
 — — для регулирования pH электролита 229
 — — для регулирования уровня электролита 230
Промывка деталей — Предельно допустимая концентрация веществ 274
 — Расход воды 274
 — Способы 273, 278
 — Установка 278
Раствор для активирования 253
 — — обезжиривания 252
 — — подготовки титана 253, 254
 — — травления 253
Рений — Коррозия 26, 27
 — Свойства 15, 16
 — Способы нанесения 88—90
Родий — Нанесение покрытий 148, 149
 — Нормы расхода анодного металла 272
 — Регенерация и очистка электролитов 150, 151
 — Свойства 15, 16, 25
 — Свойства покрытий 148
 — Сочетания 11
 — Удаление покрытий 151
 — Электролиты 150, 261—263
Рутений — Применение 147
 — Режимы нанесения 147, 148
 — Электролиты 263
Свинец — Коррозия 27, 28
 — Подготовка под гальванопокрытие 65
 — Покрытия сплавами 210, 211
 — Применение покрытий 209
 — Режимы нанесения 209
 — Свойства 15, 16
 — Удаление покрытий 210
 — Электролиты 209
Серебро — Катодное восстановление сплавов 167
 — Кинетика восстановления 160—163
 — Нормы расхода анодного металла 272
 — Основные дефекты 75
 — Особые случаи 170—173
 — Применение покрытий 74, 159
 — Растворы для контактно-химического нанесения 264
 — Регенерация и нейтрализация отходов 173, 174
 — Режимы восстановления 164—167
 — Свойства 15, 16, 25
 — Свойства покрытий 159
 — Сочетания 11
 — Уменьшение расходов и потерь 174
 — Электролиты 259, 260
Способ конденсационный (вакуумный) — Преимущества 78

— Сущность 78, 79
Сурьма — Применение покрытий 143
 — Режимы нанесения 143—145
 — Свойства 15, 16, 26
Теллур — Способы нанесения 87, 88
Техника безопасности — Меры предосторожности 280, 281
 — Общие требования 279
 — Предельно допустимая концентрация ядовитых газов и пыли в воздухе 279, 280
Титан — Коррозионная стойкость 16, 17
 — Коррозия 18, 19
 — Подготовка под гальванопокрытие 62, 63
 — Свойства 15, 16
 — Способы нанесения 82—84
Фосфатирование стали — Раствор для химического покрытия 264
Хром — Виды покрытий 91
 — Дефекты покрытий 99, 100
 — Композиционные покрытия 97—99
 — Коррозия 19, 20
 — Механизм катодного восстановления 92, 99
 — Особые случаи хромирования 95—98
 — Применение 91
 — Режимы нанесения 90, 91, 94, 95
 — Свойства 15, 16, 91
 — Условия осаждения Cr 77
 — Электролиты 93, 256, 257
Цинк — Дефекты покрытий 140—141
 — Коррозия 24, 25
 — Нанесение покрытий сплавами 141, 142
 — Подготовка под гальванопокрытие 63—65
 — Применение 136
 — Режимы нанесения 136—140
 — Свойства 15, 16, 136
 — Сочетания 11
 — Удаление покрытий 140, 141
 — Электролиты 136—139, 254
Шлифование 53, 54
Эматирование — Режимы 217, 218
Электрод — Поляризация 31
 — Потенциал 30, 31
Электрокристаллизация — Закономерности 35, 36
 — Перенапряжение 33, 37—39
Электролиз — Понятие 29
 — Процесс 30—32
Электролит — Понятие 29
 — Электропроводность 29
Эффективность экономическая — Определение 283—288
 — Показатели 283—288
Язва коррозионная 13

Предисловие	3	Глава 6. Способы нанесения покрытий металлами и сплавами	68
Глава 1. Общие сведения о коррозии металлов и сплавов	4	Общие сведения о способах металлопокрытий	68
Теория коррозии	4	Химические покрытия металлами и сплавами	69
Основные виды коррозии	6	Восстановление покрытий из газовой среды и расплавов	77
Глава 2. Свойства металлов и сплавов	14	Диффузионные покрытия	77
Глава 3. Общие сведения о электрохимии металлов	29	Конденсационный (вакуумный) способ	78
Понятие о электролизе и электролитах	29	Нанесение металлических покрытий натиранием	80
Катодное восстановление простых и комплексных ионов	33	Глава 7. Покрытия редкими металлами и их сплавами	81
Электрокристаллизация и ее закономерности	35	Покрытия бериллием и его сплавами	81
Восстановление ионов водорода при катодном восстановлении металлов и сплавов	36	Покрытия алюминием и его сплавами	81
Общие закономерности катодного восстановления сплавов	39	Покрытия титаном и его сплавами	82
Глава 4. Требования, предъявляемые к покрытиям	41	Покрытия галлием	84
Требования к качеству поверхности деталей перед нанесением покрытий	41	Покрытия германием и его сплавами	85
Общие требования к деталям с гальваническими покрытиями	42	Покрытия молибденом и его сплавами	85
Обозначений наиболее применяемых видов покрытий металлами и сплавами	43	Покрытия индием и его сплавами	87
Выбор вида и толщины покрытия	44	Покрытия теллуром	87
Глава 5. Подготовка металлов и неметаллов под гальванопокрытия	52	Покрытия рением и его сплавами	88
Предварительная подготовка	52	Глава 8. Покрытия хромом и его сплавами	91
Детали из сталей	54	Виды, свойства и применение хромовых покрытий	91
Алюминий и его сплавы	56	Механизм катодного восстановления хрома и его сплавов	92
Бериллий и его сплавы	58	Составы электролитов и режимы хромирования	93
Медь и ее сплавы	58	Особые случаи хромирования	95
Никель и его сплавы	59	Катодное восстановление сплавов и композиционных покрытий на основе хрома	98
Магний и его сплавы	60	Дефекты покрытий	99
Титан и его сплавы	62	Глава 9. Покрытия марганцем, железом, кобальтом и их сплавами	101
Молибден и вольфрам	63	Покрытия марганцем и его сплавами	101
Цинк и его сплавы	63		
Свинец, олово и их сплавы	65		
Изоляционные материалы	65		

Катодное восстановление покрытий железом	102	Кинетика катодного восстановления серебра	160
Покрытия сплавами на основе железа	104	Составы электролитов и режимы получения покрытий	164
Покрытия кобальтом и его сплавами	108	Катодное восстановление сплавов на основе серебра	167
Глава 10. Покрытия никелем и его сплавами	112	Особые случаи катодного восстановления серебра и его сплавов	170
Покрытия никелем	112	Способы защиты серебряных покрытий от потемнения	172
Особые случаи никелирования	116	Регенерация и нейтрализация отходов серебра	173
Покрытия сплавами на основе никеля	117	Уменьшение расходов и потерь серебра	174
Комбинированные электрохимические покрытия на основе никеля (КЭП)	119	Глава 16. Покрытия кадмием и его сплавами	175
Удаление некачественных покрытий	120	Свойства и применение кадмиевых покрытий	175
Глава 11. Покрытия медью и ее сплавами	122	Составы электролитов и режимы кадмирования	175
Общие сведения	122	Покрытия сплавами на основе кадмия	179
Цианистые электролиты меднения	123	Глава 17. Покрытия оловом и его сплавами	181
Нецианистые электролиты меднения	124	Свойства и применение оловянных покрытий	181
Покрытия сплавами на основе меди	129	Составы электролитов и режимы оловянирования	181
Особые случаи меднения	133	Покрытия сплавами на основе олова	185
Химическое и катодное окрашивание меди и ее сплавов	134	Глава 18. Покрытия осмием, иридием, платиной и сплавами на их основе	190
Глава 12. Покрытия цинком и его сплавами	136	Покрытия осмием и его сплавами	190
Свойства и применение цинковых покрытий	136	Покрытия иридием и его сплавами	191
Составы электролитов и режимы цинкования	136	Покрытия платиной и ее сплавами	191
Покрытия сплавами на основе цинка	141	Глава 19. Покрытия золотом и его сплавами	194
Глава 13. Покрытия мышьяком, сурьмой и висмутом	143	Свойства и применение золотых покрытий	194
Катодное восстановление покрытий мышьяком	143	Кинетика катодного восстановления золота	194
Покрытия сурьмой	143	Составы электролитов и режимы золочения	196
Покрытия висмутом	145	Кинетика катодного восстановления сплавов на основе золота	199
Глава 14. Покрытия рутением, родием, палладием и их сплавами	147	Составы электролитов и режимы катодного восстановления сплавов на основе золота	202
Покрытия рутением	147	Регенерация отходов золота	207
Покрытия родием	148	Глава 20. Покрытия свинцом и его сплавами	209
Особые случаи покрытия родием и его сплавами	151	Покрытия свинцом	209
Покрытия палладием	152	Покрытия сплавами на основе свинца	210
Особые случаи палладирования	156		
Покрытия сплавами на основе палладия	157		
Глава 15. Покрытия серебром и его сплавами	159		
Свойства и применение серебряных покрытий	159		

Глава 21. Окисные покрытия	212	Глава 26. Нормы расхода материалов	265
Свойства и применение окисных покрытий	212	Глава 27. Промывные воды и их нейтрализация	273
Механизм образования анодизационных покрытий	213	Техника промывки	273
Окисные покрытия алюминия и его сплавов	214	Нейтрализация сточных вод	274
Эматалирование	217	Пути снижения расхода промывных вод	277
Наполнение окисных покрытий	218	Глава 28. Техника безопасности и охраны труда в гальванических цехах	279
Окисное покрытие титановых сплавов	219	Общие требования и нормы	279
Химическое окисление металлов и сплавов	219	Меры предосторожности при работе	280
Глава 22. Оборудование гальванических цехов	221	Требования к санитарно-техническому оборудованию	281
Материалы, применяемые для изготовления ванн	221	Глава 29. Расчет эффективности процессов нанесения гальванических покрытий	283
Конструктивные особенности ванн	222	Общие положения	283
Вспомогательное оборудование	223	Основные и дополнительные показатели экономической эффективности	283
Основное оборудование	226	Годовая экономия от изменения себестоимости продукции	284
Приборы и регулирующие устройства	229	Прочие затраты, входящие в себестоимость нанесения покрытий на детали	285
Глава 23. Контроль свойств гальванических покрытий	231	Определение срока окупаемости и коэффициентов экономической эффективности	285
Толщина покрытия	231	Фактор времени при определении экономической эффективности	286
Пористость покрытия	239	Показатели роста производительности труда	286
Прочность сцепления покрытия с основой	241	Годовая экономическая эффективность внедрения новой техники	286
Твердость покрытия	242	Изменяющиеся элементы текущих затрат и экономических показателей	287
Износостойкость покрытия	243	Экономия фондов социального страхования	287
Контроль электрических параметров	243	Экономия от внедрения износостойких покрытий	287
Контроль наводороживания и внутренних напряжений	244	Экономия от внедрения нормативно-технической документации	288
Глава 24. Методы анализа коррозионных поражений	245	Список литературы	289
Общие сведения о коррозионных испытаниях	245	Предметный указатель	290
Качественный химический анализ	246		
Количественный химический анализ	249		
Глава 25. Приготовление и корректирование электролитов	253		
Растворы для подготовительных операций	253		
Электролиты для гальванических покрытий	254		
Растворы для химических покрытий	263		